

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-295655

(43)公開日 平成8年(1996)11月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 211/54		8517-4H	C 0 7 C 211/54	
211/56		8517-4H	211/56	
223/06		7457-4H	223/06	
G 0 3 G 5/06	3 1 3		G 0 3 G 5/06	3 1 3

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 56 頁)

(21)出願番号 特願平8-67456

(22)出願日 平成8年(1996)2月29日

(31)優先権主張番号 特願平7-65270

(32)優先日 平7(1995)3月1日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000169466

高砂香料工業株式会社

東京都港区高輪3丁目19番22号

(72)発明者 小林 透

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高

砂香料工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 松嶋 義正

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高

砂香料工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 杉山 弘

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高

砂香料工業株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トリフェニルアミン誘導体、それを用いた電荷輸送材料及び電子写真感光体

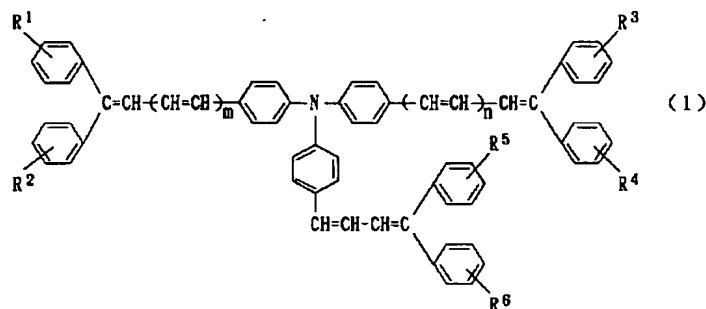
(57)【要約】

【目的】 トリフェニルアミン誘導体、それを用いた電荷輸送材料及び電子写真感光体。

* 【構成】 一般式(1)

【化1】

*

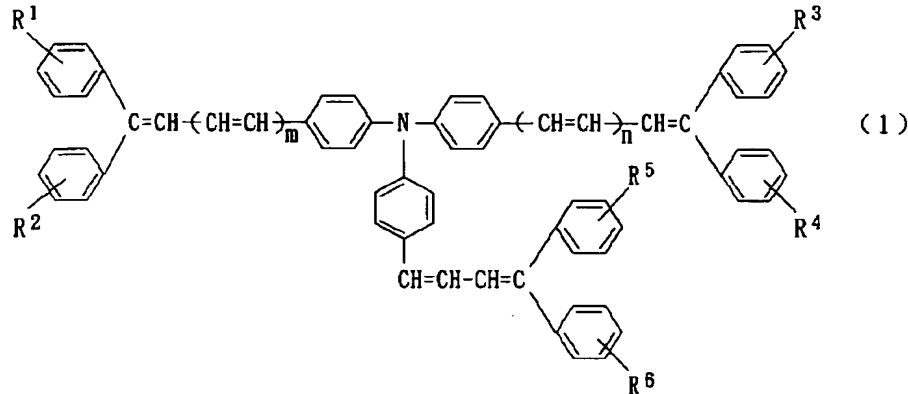


(式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ はそれぞれ水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアリール基を示す。 m 及び n は

0又は1を示す)で表されるトリフェニルアミン誘導体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の一般式(1)



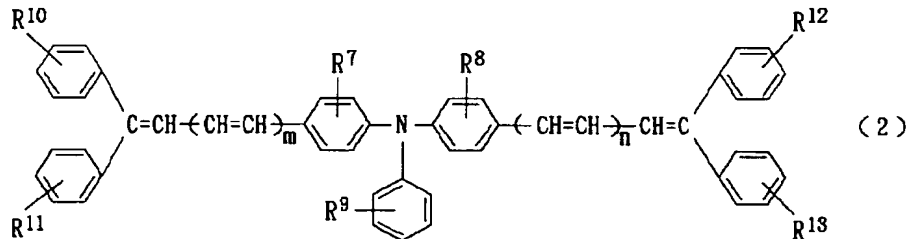
(式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。 m 及び n は0又は1を示す)で表される新規なトリフェニルアミン誘導体。

※【請求項2】 請求項1記載の新規なトリフェニルアミン誘導体を含むことを特徴とする電荷輸送材料。

【請求項3】 請求項1記載の一般式(1)で表される新規なトリフェニルアミン誘導体と、次の一般式(2)

【化2】

※20



(式中、 $R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。 m 及び n は0又は1を示す。)で表されるトリフェニルアミン誘導体との混合物を含むことを特徴とする電荷輸送材料。

【請求項4】 前記請求項2及び請求項3のいずれか1項に記載の電荷輸送材料を含むことを特徴とする電子写真感光体。

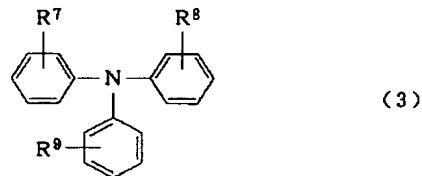
【請求項5】 導電性支持体上に電荷発生層及び電荷輸送層を設けた積層型電子写真感光体において、前記請求項2及び請求項3のいずれか1項に記載の電荷輸送材料を含むことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項6】 導電性支持体上に電荷発生材料及び電荷輸送材料を含む単層型電子写真感光体において、前記請求項2及び請求項3のいずれか1項に記載の電荷輸送材料を含むことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項7】 次の一般式(3)

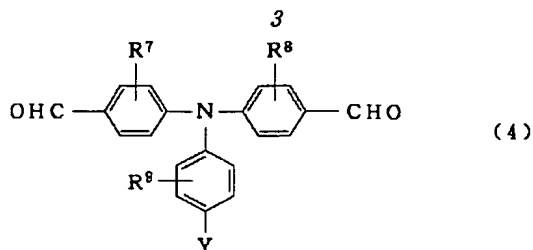
【化3】

30



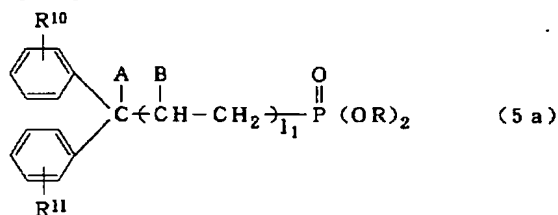
(式中、 R^7, R^8, R^9 は互いに同一又は異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、置換基を有していてもよいアリール基又はハロゲン原子を示す。)で表されるトリフェニルアミン誘導体を、ルイス酸及びプロトン酸からなる群から選ばれた酸の存在下に、ハロゲン化試剤とN-置換ホルムアミドから調製されるヴィールマイヤー試薬と反応させ、次いでアルカリ性水溶液で加水分解することによって次の一般式(4)

【化4】

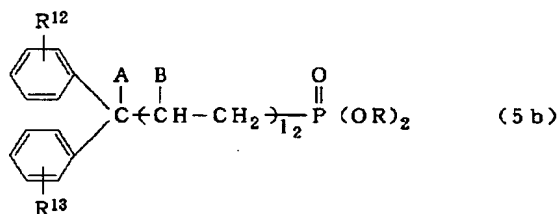


(式中、 R^7 , R^8 及び R^9 は前記一般式 (3) と同じ意味を示し、 Y はホルミル基、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。) で表される多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体を得、次いで、該一般式 (4) の多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体を次の一般式 (5 a)、(5 b)、(5 c)

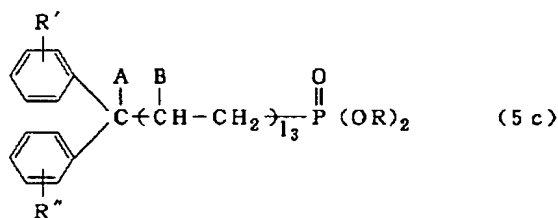
【化5】



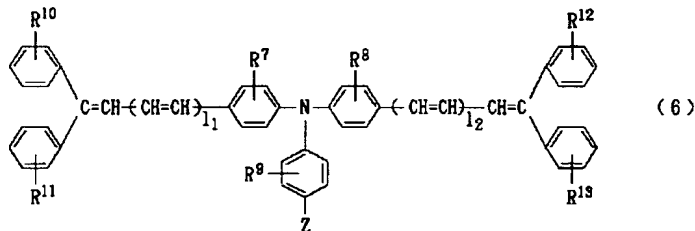
20



30



*



(6)

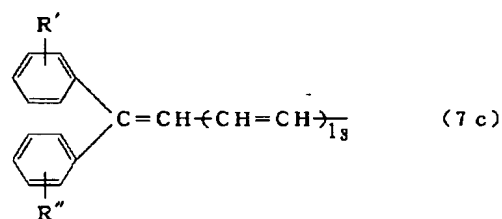
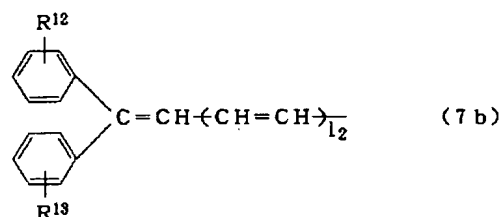
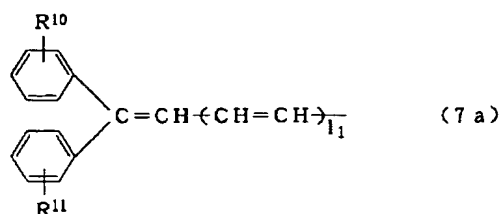
(式中、 R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , 1_1 及び 1_2 は、前記一般式 (5 a) 及び (5 b) と同じ意味を示し、 Z は水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアリール基、又は、次の一般式 (7 a)、(7

b)、(7 c)

【化7】

50

5

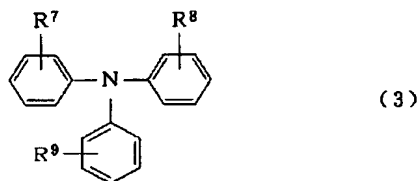


(式中、 $R^{10} \sim R^{13}$ 、 R' 、 R'' 、 l_1 、 l_2 及び l_3 は前記一般式 (5 a)、(5 b) 及び (5 c) と同じ意味を示す。) で表される基を示す。) で表されるトリフェニルアミン誘導体の製造方法。

【請求項 8】 前記請求項 7 記載の製造方法において、前記一般式 (4) で表される多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体は、その置換基 Y が水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基であるジホルミル置換トリフェニルアミン誘導体と、置換基 Y がホルミル基であるトリホルミル置換トリフェニルアミン誘導体の混合物であり、前記一般式 (6) で表されるトリフェニルアミン誘導体は、その置換基 Z が水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基であるトリフェニルアミン誘導体と、置換基 Z が前記一般式 (7 a)、(7 b) 又は (7 c) で表される基であるトリフェニルアミン誘導体の混合物であることを特徴とする請求項 7 記載の一般式 (6) で表されるトリフェニルアミン誘導体の製造方法。

【請求項 9】 次の一般式 (3)

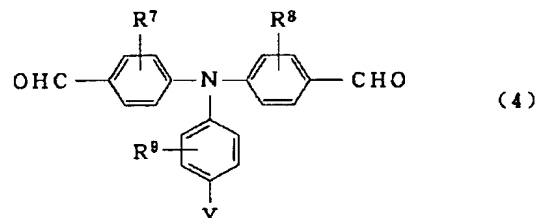
【化 8】



6

(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は互いに同一又は異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、置換基を有してもよいアリール基又はハロゲン原子を示す。) で表されるトリフェニルアミン誘導体を、ルイス酸及びプロトン酸からなる群から選ばれた酸の存在下に、ハロゲン化試剤と N-置換ホルムアミドから調製されるヴィールスマイヤー試薬と反応させ、反応生成物を次いでアルカリ性水溶液で加水分解することを特徴とする次の一般式 (4)

10 【化 9】



(式中、 R^7 、 R^8 及び R^9 は前記一般式 (3) と同じ意味を示し、Y はホルミル基、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、置換基を有してもよいアリール基又はハロゲン原子を示す。) で表される多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体の製造方法。

20 【請求項 10】 前記請求項 9 記載の製造方法において、前記ヴィールスマイヤー試薬は、オキシ塩化リン、ホスゲン及び塩化チオニルから選ばれる少なくとも 1 種のハロゲン化試剤と、N、N-ジメチルホルムアミド及び N-メチルホルムアミドから選ばれる少なくとも 1 種の N-置換ホルムアミドとから調製されていることを特徴とする、請求項 9 に記載の一般式 (4) で表される多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体の製造方法。

30 【請求項 11】 前記一般式 (3) で表されるトリフェニルアミン誘導体と前記ヴィールスマイヤー試薬との反応は、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンから選ばれる少なくとも 1 種の反応溶媒を使用して行われることを特徴とする請求項 9 及び請求項 10 のいずれか 1 項に記載の一般式 (4) で表される多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体の製造方法。

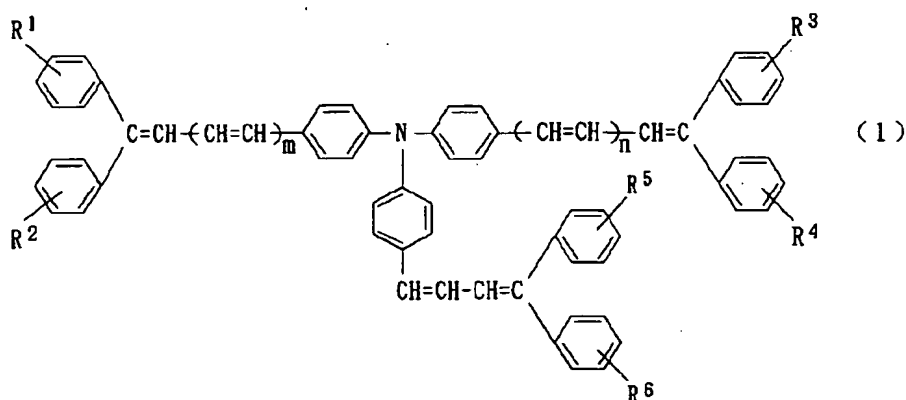
40 【請求項 12】 前記一般式 (3) で表されるトリフェニルアミン誘導体とヴィールスマイヤー試薬とのルイス酸及び/又はプロトン酸の存在下における反応は、塩化亜鉛、臭化亜鉛、三弗化ホウ素、塩化アルミニウム、四塩化チタン及び塩化スズからなるルイス酸、塩化水素及び臭化水素からなるプロトン酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の存在下に行われることを特徴とする、請求項 9 ~ 請求項 11 のいずれか 1 項に記載の一般式 (4) で表される多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

50 【発明の属する技術分野】 本発明は、次の一般式 (1)

【化10】

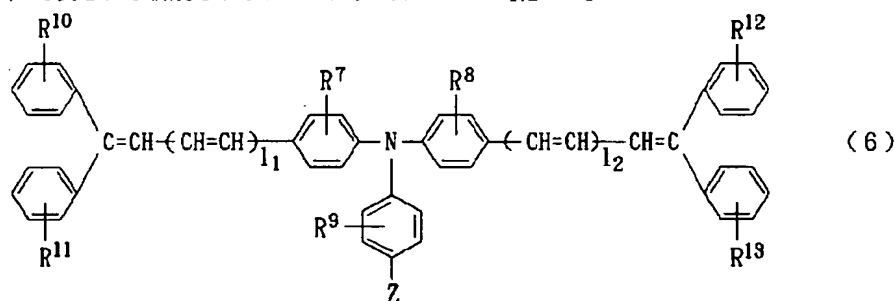


(式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。 m 及び n は0又は1を示す)で表される新規なトリフェニルアミン*

*誘導体、該新規なトリフェニルアミン誘導体を含有する電荷輸送材料及び該電荷輸送材料を含有する電子写真感光体に関する。

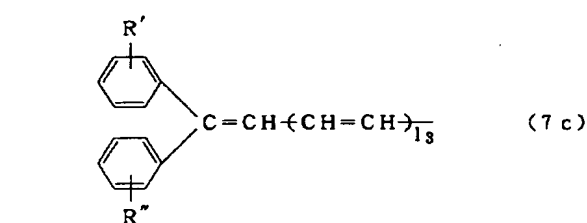
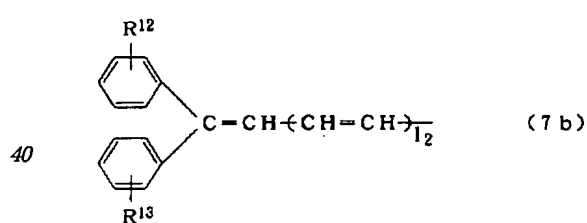
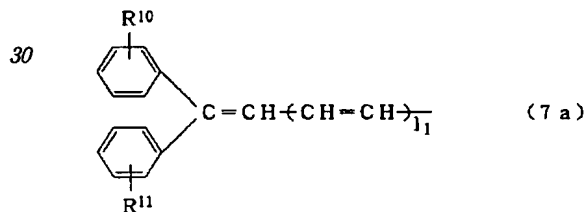
【0002】また本発明は、次の一般式(6)

【化11】



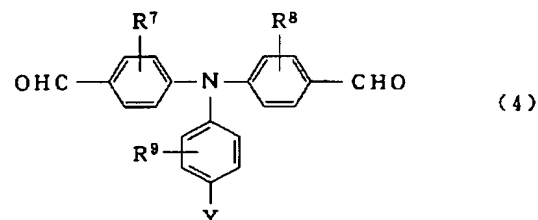
(式中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換していてもよいアリール基を示し、 l_1 及び l_2 は0又は1を示す。 Z は水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアリール基又は次の一般式(7a)、(7b)、(7c)

【化12】



(式中、 $R^{10} \sim R^{13}$, 1_1 , 1_2 は前記一般式 (6) と同じ意味を示し、 R' 及び R'' はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換していてもよいアリール基を示し、 1_3 は0又は1を示す。) の基を示す。) で表される、前記一般式 (1) の新規なトリフェニルアミン誘導体を包含するトリフェニルアミン誘導体の製造方法に関する。

【0003】さらに本発明は、前記一般式 (1) 及び／又は一般式 (6) で表されるトリフェニルアミン誘導体の製造中間体として有用な次の一般式 (4)



【式中、 R^7 , R^8 , R^9 はそれぞれが同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、置換基を有してもよいアリール基又はハロゲン原子を示し、 Y はホルミル基、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。) で表される多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体の製造方法に関する。

【0004】

【従来の技術】近年、無機系の光導電性材料としては、アモルファスシリコン、アモルファスセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等が用いられているが、製造が困難であるため高価であったり、毒性があり環境保護の観点から問題の有る場合がある。一方、有機系の光導電体としては、特に、光導電体を電荷発生材料と電荷輸送材料とに機能分離した形態が盛んに提案されている (例えば、*

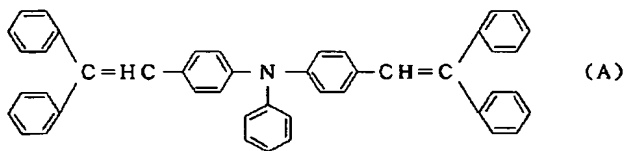
*米国特許第3791826号)。この方式においては、キャリア (キャリアとは電荷を示す、以下同様) の発生効率の大きい物質を電荷発生材料として用い、かつ電荷輸送能力の高い物質を電荷輸送材料として組み合わせることによって高感度の電子写真感光体が得られる可能性がある。

【0005】このうち電荷輸送材料に要求されることは、電界印加下で光照射により電荷発生材料において発生したキャリアを効率良く受取り、感光体層内を速く移動させ、表面電荷を速やかに消滅させることである。キャリアが単位電界当りに移動する速さをキャリア移動度と呼ぶ。キャリア移動度が高いということはキャリアが電荷輸送層内を速く移動するということである。このキャリア移動度は電荷輸送物質固有のものであり、したがって、高いキャリア移動度を達成するためにはキャリア移動度の高い材料を使用する必要があるが、未だ十分なレベルに達しているとはいえないのが現状である。

【0006】また、電荷輸送物質を結着剤ポリマーとともに有機溶剤に溶解させ塗布して用いる場合に、塗膜において結晶の析出やピンホールの生成のない均質な有機薄膜を形成する必要がある。これは得られた薄膜に高電界を印加するため微結晶やピンホールが生成したところで絶縁破壊が起きたり、ノイズの原因となるからである。さらに、電荷発生物質及び電荷輸送物質の両者の特性が良くても、電荷発生物質から電荷輸送物質へのキャリアの注入、即ち、電荷発生層から電荷輸送層への電荷の注入が効率よく行われることが重要である。この電荷の注入は電荷発生物質 (又は電荷発生層) と電荷輸送物質 (又は電荷輸送層) の界面の特性によるものであって各種物質間で一様ではない。以上のように電荷輸送材料には種々の条件が要求されるため、いろいろな特性を有する電荷輸送物質の開発が行われている。

【0007】従来、電荷輸送材料としては例えば、特開昭60-174749号公報には次の式 (A)

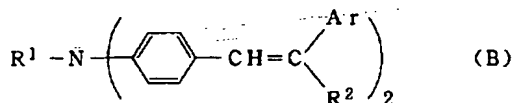
【化14】



で表されるスチリル化合物が提案されている。

【0008】また、特開昭60-175052号公報には次の一般式 (B)

【化15】

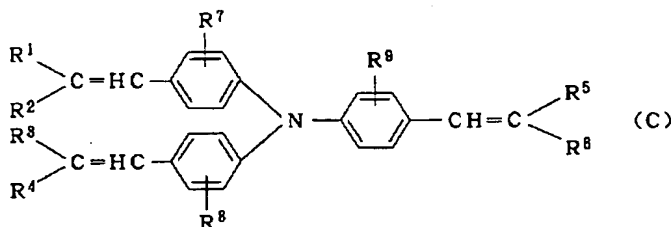


(式中、 R^1 は置換アルキル基を含むアルキル基又は置

換アリール基を含むアリール基を表し、 R^2 は水素原子、置換アルキル基を含むアルキル基又は置換アリール基を含むアリール基を表し、 Ar は置換アリール基を含むアリール基を表す。) で表されるスチリル化合物が提案されている。

【0009】また、上記化合物 (B) と同様な化合物が、特開昭62-120346号公報、特開平1-217357号公報、特開平4-57056号公報、特開平4-292663号公報等に提案されている。

【0010】一方、特公平6-93124号公報には、*
下式(C)で表されるスチリル化合物が提案されてい* 【化16】

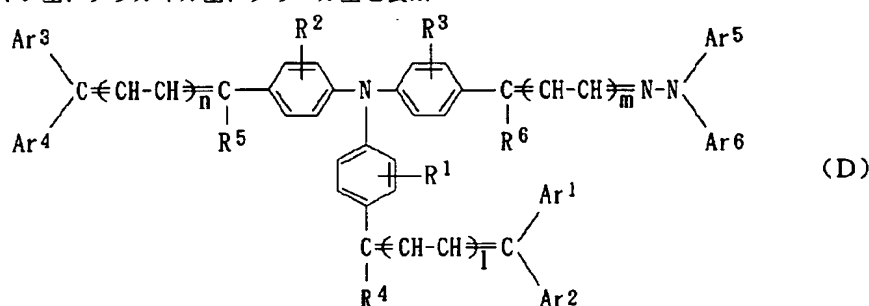


(式中、R¹, R³, R⁵ はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基、ア

リール基、アラルキル基、複素環式基を表し、アリール基、アラルキル基、複素環式基は置換基を有しても良い。R², R⁴, R⁶ はそれぞれアリール基、アラルキル基、複素環式基を表し、それぞれの基は置換基を有しても良い。R¹ と R²、R³ と R⁴、R⁵ と R⁶ は一体となって環を形成しても良い。R⁷, R⁸, R⁹ は水素、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基を表す。)

【0011】上記(C)と同様な化合物が特開昭63-163361号公報、特開平6-332206号公報にも提案されている。また、下式(D)で表されるヒドラゾン化合物が特開平4-292663号公報に示されている。

【化17】



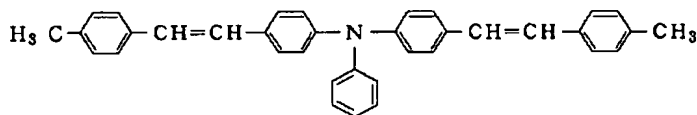
(式中、R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 及び R⁶ は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基又はアリール基を示し、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基及びアリール基はいずれも置換基を有しても良い。Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵ 及び Ar⁶ は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基又は複素環式基を示し、アルキル基、アリール基、アラルキル基及び複素環式基はいずれも置換基を有しても良い。l, m及びnは0又は1を示す。)

★す。但し、Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵ 及び Ar⁶ は水素原子であってはならない。)

30 電荷輸送材料は、益々その需要が拡大しており、それに伴って種々の条件に対応しうるさらに新しい材料が求められている。

【0012】例えば、特開平4-57056号公報には、次の化合物(E)の溶解性が悪いため、感光体作製時に一部結晶が析出したことが記載されている。

【化18】

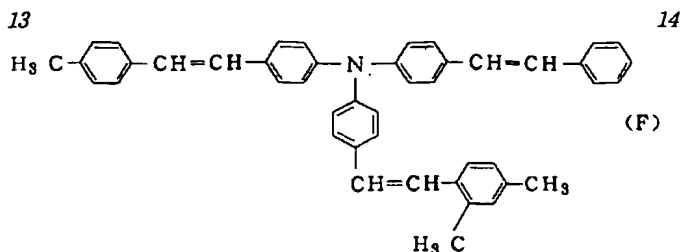


(E)

【0013】さらに、特開平6-332206号公報には、次の化合物(F)とバインダーポリマーからなる電

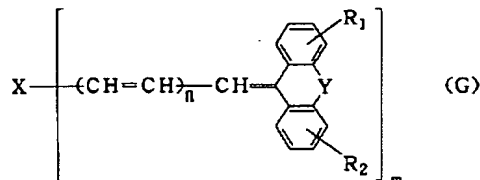
荷輸送層ではクラックが生じることが記載されている。

【化19】



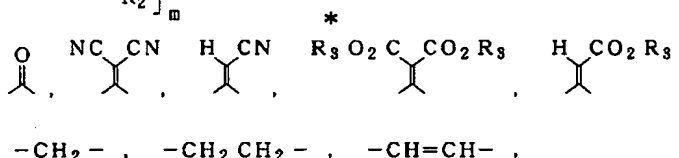
【0014】また、特開平2-226159号公報には、次の一般式G

【化20】



*〔式中、Xは置換基を有してもよいアリール基、アリーレン基、複素環基、ジアリールアミノ基又はトリアリールアミノ基を示し、Yは次の群

【化2 1】



から選ばれた基、又は単結合を示し、 n は0又は1、 m は1、2又は3の整数を示す。 R_1 及び R_2 は同一であっても異なってもよく、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基、シアノ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。)で表される化合物が記載されているが、この化合物は2つのフェニル基がYで結合して別の環を形成している複雑な化合物である。

【0015】前記した公知の電荷輸送材料として使用される各種のトリフェニルアミン誘導体は、例えば、「実験化学講座」第14巻、688頁（丸善発行）に記載されているように、対応するトリフェニルアミン基本骨格を有する化合物を、オキシ塩化磷のようなハロゲン化剤とN、N-ジメチルホルムアミドのようなホルミル化剤から調製されるヴィールスマイヤー試薬と反応させて得られるイミニウム中間体をアルカリ水溶液で加水分解するというような方法によって製造されるホルミル置換トリフェニルアミン誘導体を所定の亜磷酸エステルと反応させることによって製造することができる。

【0016】しかし、上記方法の場合、トリフェニルアミンに1当量のヴィールスマイヤー試薬が反応したモノイミニウム塩が生成すると、このものの求核性が極端に低下するために2つめのヴィールスマイヤー試薬と反応しにくくなり、ジイミニウム塩は効率良く生成しない。従って、トリフェニルアミンのモノアルデヒド体の合成は容易に達成できるが、トリフェニルアミンのジホルミル体の合成は困難であり、多量のヴィールスマイヤー試薬を存在させたり、反応時間を長くしても収率が非常に

低い。例えば、特開平7-173112には、4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミンの収率は39.5%であり、4-メチル-4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミンの収率はわずか11.8%であることが示されている。

【0017】Bouananeらはトリフェニルアミンを通常の
 ヴィールスマイヤー反応させることにより、4, 4'-ジ
 ホルミルトリフェニルアミンを75%の収率で得たと
 報告しているが (C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Se
 r. C, Vol. 279, No. 5, p187-190)、本発明者の追試では
 このように高い収率で4, 4'-ジホルミルトリフェニ
 ルアミンを得ることはできなかった。また、さらに3つ
 目のヴィールスマイヤー試薬と反応したトリイミニウム
 塩の生成に非常に不利であり、トリフェニルアミンのトリ
 ホルミル体の合成は非常に困難である。このように、
 これまで収率良く4, 4'-ジホルミルトリフェニルア
 ミン誘導体と4, 4', 4'-トリホルミルトリフェ
 ニルアミン誘導体を合成する方法は知られていない。

40 【0018】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、電荷輸送材料において、製膜化したときに安定で、高いキャリア移動度が発現でき、しかも電子写真感光体を形成したときの諸特性においても優れている新しい素材を提供する事にある。また本発明は、上記特性を備えた新しい素材を電荷輸送材料として含有する電子写真感光体を提供することを目的とするものである。

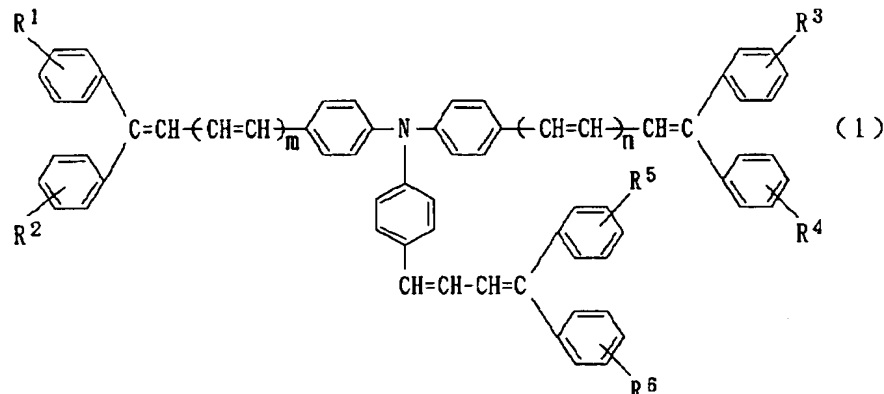
【0019】また本発明は、前記特性を備えた新規な電荷輸送材料の効率的な製造方法を提供することを目的とするものであり、さらに本発明は、上記新規な電荷輸送

15

材料を製造するために有用な中間体物質の改善された製造方法を提供することを目的とするものである。

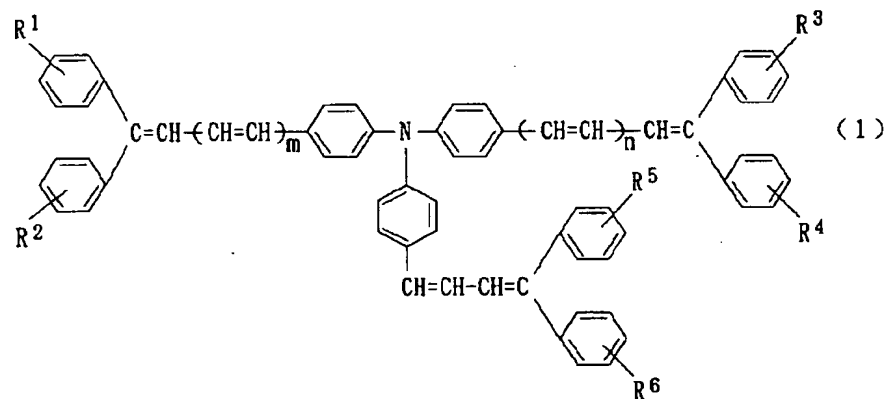
【0020】

【課題を解決するための手段】このような現状において、本発明者らは様々な化合物について鋭意研究を行っ*



(式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。 m 及び n は0又は1を示す)で表される新規なトリフェニルアミン誘導体が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0021】即ち、本発明者らは、一般式(1)のトリ※



(式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。 m 及び n は0又は1を示す)で表される新規なトリフェニルアミン

*た結果、トリフェニルアミンの1つのフェニル基にジフェニルプタジエニル骨格の置換基を有し、他の二つのフェニル基にジフェニルプタジエニル骨格の置換基又はジフェニルビニル骨格の置換基を有する次の一般式(1)

【化22】

※フェニルアミン誘導体が、結着剤ポリマーへの溶解性が良く、結晶の析出やピンホールの生成が起こらず、高いキャリア移動度を発現出来、また、これを使用した感光体は高感度にして残留電位が低いことを見出し、本発明を完成したものである。

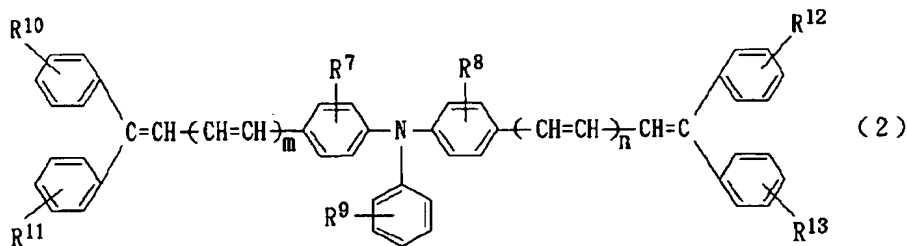
【0022】本発明は、次の一般式(1)

【化23】

誘導体に関する。

【0023】また本発明は、前記一般式(1)の新規なトリフェニルアミン誘導体と、次の一般式(2)

【化24】

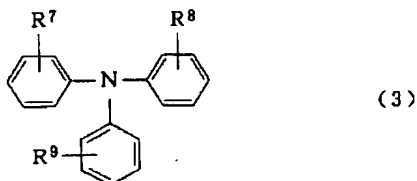


17

(式中、 $R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。 m 及び n は0又は1を示す。)で表されるトリフェニルアミン誘導体との混合物を含有することを特徴とする電荷輸送材料に関する。

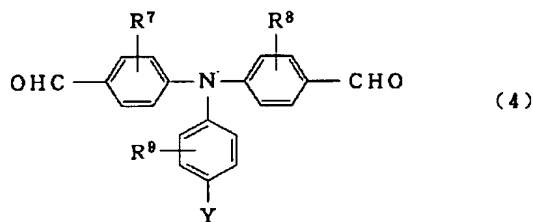
【0024】また本発明は、次の一般式（3）

【化 2 5】

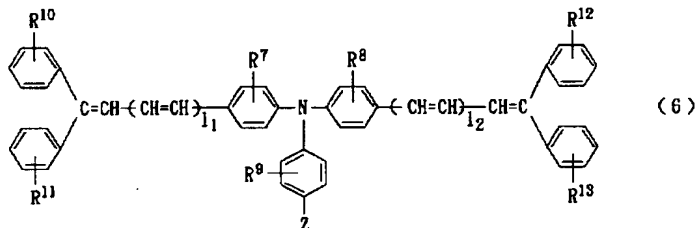


(式中、 R^7, R^8, R^9 は互いに同一又は異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、置換基を有してもよいアリール基又はハロゲン原子を示す。) で表されるトリフェニルアミン誘導体を、ルイス酸及びプロトン酸からなる群から選ばれた酸の存在下に、ハロゲン化試剤とN-置換ホルムアミドから調製されるヴィールマイヤー試薬と反応させ、次いでアルカリ性水溶液で加水分解することによって次の一般式(4)

【化26】



(式中、R⁷、R⁸ 及び R⁹ は前記一般式 (3) と同じ意味を示し、Y はホルミル基、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。) で表され



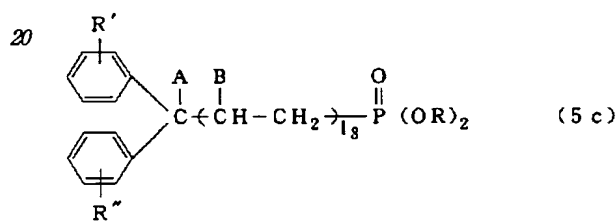
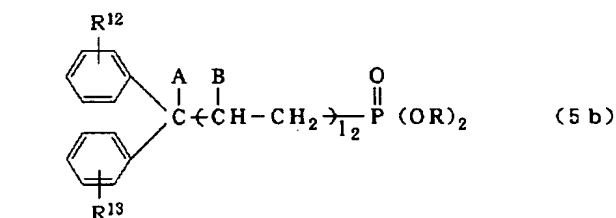
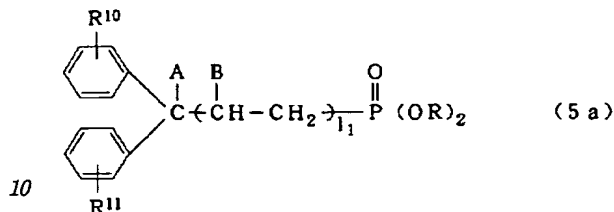
〔式中、 $R^1 \sim R^{13}$ 、 R' 、 R'' 、 1_1 、 1_2 及び 1_3 は、前記一般式 (5 a)、(5 b) 及び (5 c) と同じ意味を示し、 Z は水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアリール基、又は、次の一般式 (7 a)、(7 b)、(7 c)

【化 2 9】

18

る多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体を得、次いで、該一般式(4)の多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体を次の一般式(5a)、(5b)又は(5c)

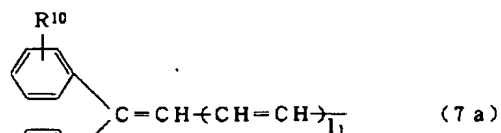
【化 2 7】



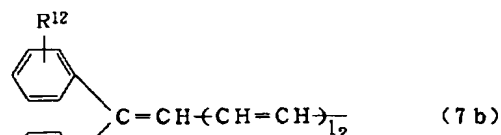
(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R 、 R' 及び R'' は、それぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有してもよいアリール基を示す。 1_1 、 1_2 及び 1_3 は 0 又は 1 を示し、それぞれが 0 のときには A は水素原子を示し、1 のときには A、B はともに結合して単結合を形成する。) で表される亜磷酸エステル化合物と反応させることを特徴とする、次の一般式 (6)

【化 2 8】

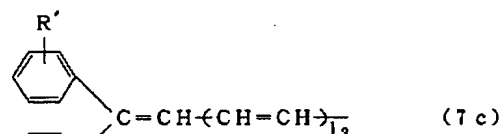
19



(7 a)



(7 b)



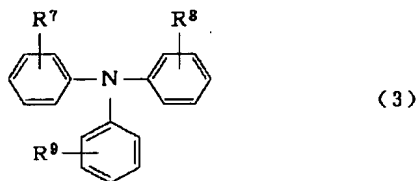
(7 c)

(式中、 $R^{10} \sim R^{13}$ 、及び l_1 、 l_2 及び l_3 は前記一般式 (5 a)、(5 b)、(5 c) 及び (6) と同じ意味を示す。) で表される基を示す。] で表されるトリフェニルアミン誘導体の製造方法に関するものである。

【0025】また本発明は、前記一般式 (4) で表される多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体は、その置換基 Y が水素原子であるジホルミル置換トリフェニルアミン誘導体と、置換基 Y がホルミル基であるトリホルミル置換トリフェニルアミン誘導体の混合物であり、前記一般式 (6) で表されるトリフェニルアミン誘導体は、その置換基 Z が水素原子であるトリフェニルアミン誘導体と、置換基 Z が前記一般式 (7) で表される基であるトリフェニルアミン誘導体の混合物であることを特徴とする上記一般式 (6) で表されるトリフェニルアミン誘導体の製造方法に関する。

【0026】また本発明は、次の一般式 (3)

【化30】



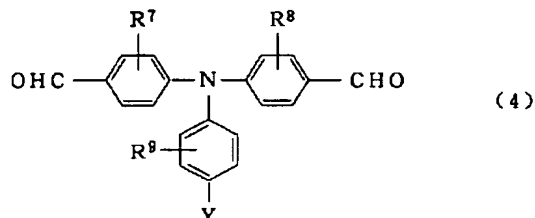
(3)

(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は互いに同一又は異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、置換基を有してもよいアリール基又はハロゲン原子を示す。) で表されるトリフェニルアミン誘導体を、ルイス酸及びプロトン酸からなる群から選ばれた酸

20

の存在下に、ハロゲン化試剤と N-置換ホルムアミドから調製されるヴィールスマイヤー試薬と反応させ、反応生成物を次いでアルカリ性水溶液で加水分解することを特徴とする次の一般式 (4)

【化31】



(4)

(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は前記一般式 (3) と同じ意味を示し、Y はホルミル基、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。) で表される多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体の製造方法に関する。

【0027】また本発明は、前記一般式 (3) のトリフェニルアミン誘導体をヴィールスマイヤー試薬と反応させる際に使用されるルイス酸が、塩化亜鉛、臭化亜鉛、三弗化ホウ素、塩化アルミニウム、四塩化チタン及び塩化スズから選ばれるものであり、プロトン酸が塩化水素及び臭化水素から選ばれたものであることを特徴とする前記一般式 (4) で表される多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体の製造方法に関するものである。

【0028】また本発明は、前記ヴィールスマイヤー試薬がオキシ塩化リン、ホスゲン及び塩化チオニルから選ばれる少なくとも 1 種のハロゲン化試剤と、N、N-ジメチルホルムアミド及び N-メチルホルムアミドから選ばれる少なくとも 1 種の N-置換ホルムアミドとから調製されていることを特徴とする、前記一般式 (4) で表される多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体の製造方法に関するものである。

【0029】また本発明は、前記一般式 (3) で表されるトリフェニルアミン誘導体とヴィールスマイヤー試薬との反応が、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンから選ばれる少なくとも 1 種の反応溶媒を使用して行われることを特徴とする前記一般式 (4) で表される多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体の製造方法に関する。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明の前記一般式 (1) の化合物における置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を示すが、低級アルキル基としては、炭素数 1~4 個のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基等が挙げられる

21

が、特にメチル基あるいはエチル基が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0031】また、置換基を有していてもよいアリール基としては、フェニル基、そして、p-トリル基、2,4-ジメチルフェニル基等の低級アルキル基置換のフェニル*

表 1

例示化合物	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1	1	1	H	H	H	H	H	H
2	1	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
3	1	1	4-Me	4-Me	H	H	4-Me	4-Me
4	1	1	4-Me	H	4-Me	H	4-Me	H
5	1	1	H	H	4-Me	4-Me	H	H
6	1	1	3-Me	3-Me	3-Me	3-Me	3-Me	3-Me
7	1	1	H	H	H	H	4-Cl	4-Cl
8	1	1	4-MeO	H	4-MeO	H	4-MeO	H
9	1	1	H	H	H	H	4-MeO	4-MeO
10	1	1	4-MeO	4-MeO	4-MeO	4-MeO	4-MeO	4-MeO
11	1	1	4-MeO	H	4-MeO	H	4-MeO	4-MeO
12	1	1	4-Me	H	4-Me	H	4-Me	4-F
13	1	1	3-Me	H	3-Me	H	3-Me	H
14	1	1	4-Cl	H	4-Cl	H	4-Cl	H
15	1	1	4-Cl	4-Cl	4-Cl	4-Cl	4-Cl	4-Cl
16	1	1	3-Me	3-Me	3-Me	3-Me	3-Me	3-Me
17	1	1	4-Me	4-MeO	4-Me	4-MeO	4-Me	4-MeO
18	1	1	3-Me	4-MeO	3-Me	4-MeO	3-Me	4-MeO
19	1	1	3-Me	4-Cl	3-Me	4-Cl	3-Me	4-Cl
20	1	1	4-Me	4-Cl	4-Me	4-Cl	4-Me	4-Cl

【0033】

【表2】

22

*ニル基、p-メトキシフェニル基等の低級アルコキシ基置換のフェニル基、p-クロロフェニル基等のハロゲン原子置換のフェニル基等が挙げられる。本発明の一般式(1)の化合物の好ましい具体例としては以下の表1、表2及び表3に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】

【表1】

表 2

例 示 化合物	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
21	1	0	H	H	H	H	H	H
22	1	0	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
23	1	0	4-Me	4-Me	H	H	4-Me	4-Me
24	1	0	H	H	4-Me	4-Me	H	H
25	1	0	H	H	3-Me	3-Me	H	H
26	1	0	H	H	4-Cl	4-Cl	H	H
27	1	0	4-Me	H	H	H	4-Me	H
28	1	0	4-MeO	H	H	H	4-MeO	H
29	1	0	H	H	4-MeO	4-MeO	H	H
30	1	0	4-MeO	4-MeO	4-MeO	4-MeO	4-MeO	4-MeO
31	1	0	4-MeO	H	4-MeO	H	4-MeO	4-MeO
32	1	0	4-Me	H	4-Me	H	4-Me	4-F
33	1	0	3-Me	H	3-Me	H	3-Me	H
34	1	0	4-Cl	H	4-Cl	H	4-Cl	H
35	1	0	4-Cl	4-Cl	4-Cl	4-Cl	4-Cl	4-Cl
36	1	0	3-Me	3-Me	3-Me	3-Me	3-Me	3-Me
37	1	0	4-Me	4-MeO	4-Me	4-MeO	4-Me	4-MeO
38	1	0	3-Me	4-MeO	3-Me	4-MeO	3-Me	4-MeO
39	1	0	3-Me	4-Cl	3-Me	4-Cl	3-Me	4-Cl
40	1	0	4-Me	4-Cl	4-Me	4-Cl	4-Me	4-Cl

【0034】

【表3】

表 3

例示 化合物	m	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
41	0	0	H	H	H	H	H	H
42	0	0	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
43	0	0	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	H	H
44	0	0	4-Me	H	4-Me	H	H	H
45	0	0	H	H	H	H	4-Me	4-Me
46	0	0	3-Me	3-Me	3-Me	3-Me	H	H
47	0	0	H	H	H	H	4-Cl	4-Cl
48	0	0	4-MeO	H	4-MeO	H	H	H
49	0	0	H	H	H	H	4-MeO	4-MeO
50	0	0	4-MeO	4-MeO	4-MeO	4-MeO	4-MeO	4-MeO
51	0	0	4-MeO	H	4-MeO	H	4-MeO	4-MeO
52	0	0	4-Me	H	4-Me	H	4-Me	4-F
53	0	0	3-Me	H	3-Me	H	3-Me	H
54	0	0	4-Cl	H	4-Cl	H	4-Cl	H
55	0	0	4-Cl	4-Cl	4-Cl	4-Cl	4-Cl	4-Cl
56	0	0	3-Me	3-Me	3-Me	3-Me	3-Me	3-Me
57	0	0	4-Me	4-MeO	4-Me	4-MeO	4-Me	4-MeO
58	0	0	3-Me	4-MeO	3-Me	4-MeO	3-Me	4-MeO
59	0	0	3-Me	4-Cl	3-Me	4-Cl	3-Me	4-Cl
60	0	0	4-Me	4-Cl	4-Me	4-Cl	4-Me	4-Cl

【0035】表中の略記号は、以下の意味を示す。

4-Me：フェニル基の4-位に置換するメチル基

3-Me：フェニル基の3-位に置換するメチル基

4-Cl：フェニル基の4-位に置換する塩素原子

4-MeO：フェニル基の4-位に置換するメトキシ基

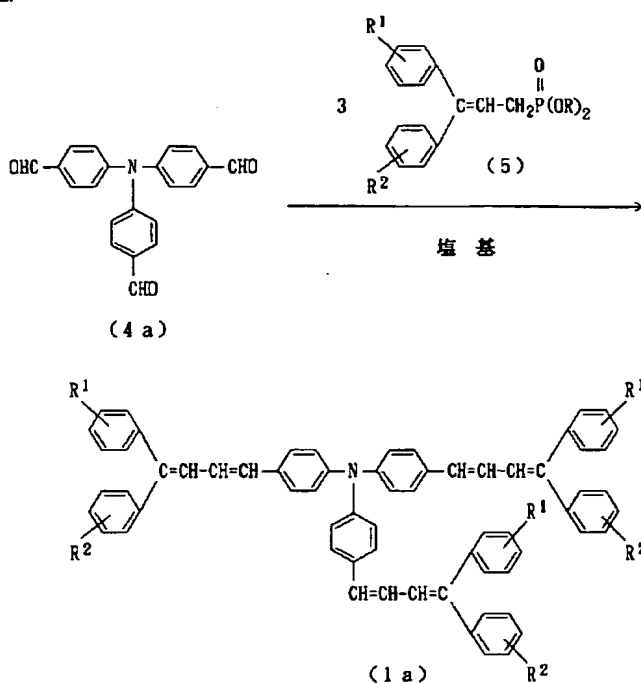
4-F：フェニル基の4-位に置換するフッ素原子

本明細書における以降に記載の各化合物で用いられてい

る略記号についても上記と同様な意味を示す。

30 【0036】本発明の一般式(1)において $m=n=1$ 、 $(R^1, R^2) = (R^3, R^4) = (R^5, R^6)$ で表される化合物、即ち、 R^1, R^2 と R^3, R^4 と R^5, R^6 が同一であるトリフェニルアミン誘導体(1a)は反応式1に従って合成することができる。

【化32】



反応式 1

(式中、 R^1 , R^2 及び R は前記と同じ意味を示す。)

尚、 R はメチル基又はエチル基が特に望ましい。

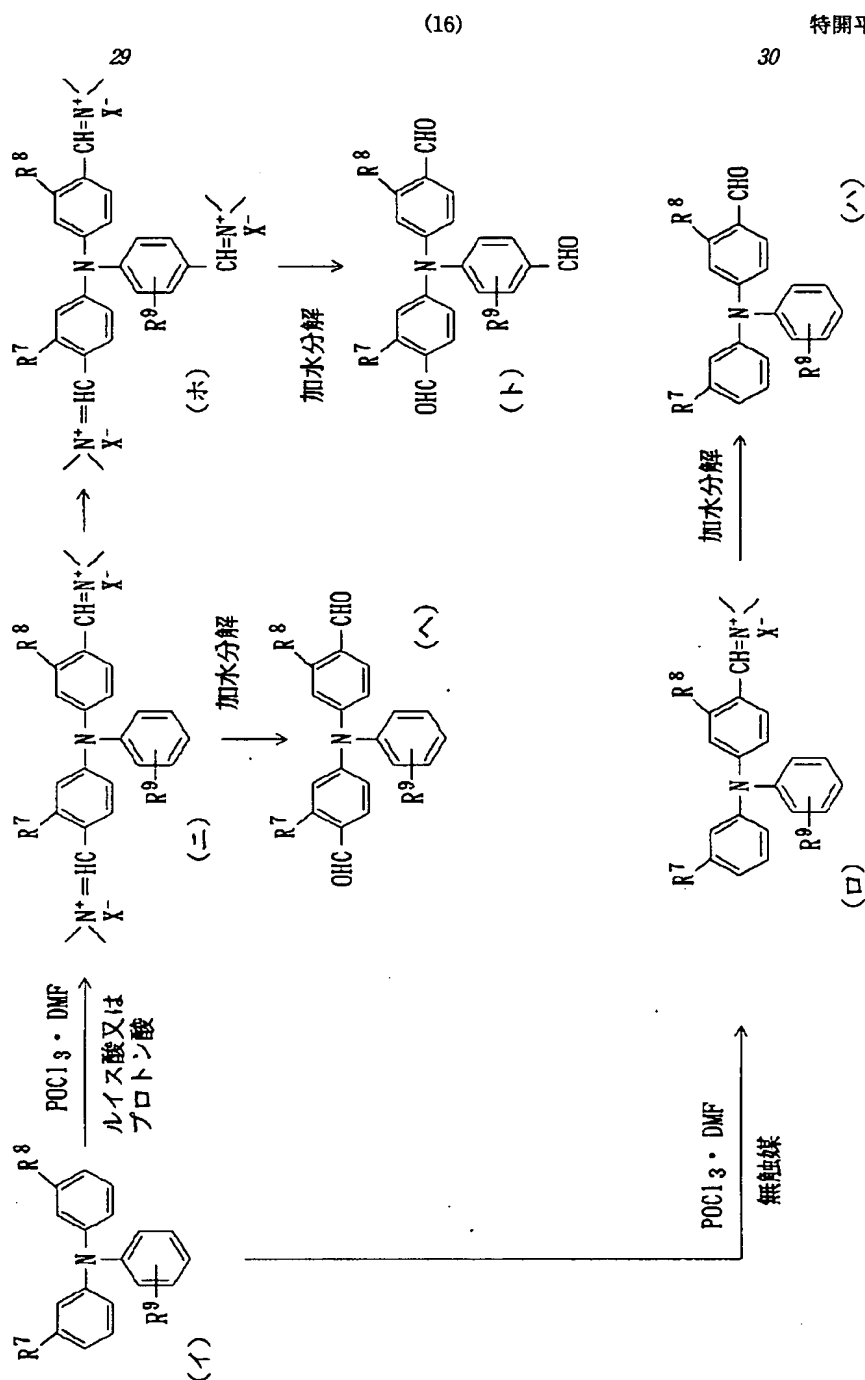
【0037】即ち、4, 4', 4'-トリホルミルトリフェニルアミン (4a) と、その3倍モル量以上の3, 3-ジアリールアリル亜リン酸ジアルキルエステル (5) とを塩基の存在下で室温から80℃程度の温度で反応させ容易に製造できる。塩基としては水酸化ナトリウム、ナトリウムアミド及びナトリウムメトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等の金属アルコキシドが使われる。溶媒としては、メタノール、エタノールの低級アルコール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の炭化水素、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒又

はそれらの混合物を用いることができる。

【0038】本発明における前記一般式 (1) で表される新規なトリフェニルアミン誘導体の製造に使用される前記反応式 1)、また化合物 (2) の製造中間体ともなる前記一般式 (4) で表される多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体は、前述したように、前記一般式 (3) で表されるトリフェニルアミン誘導体を、ルイス酸及びプロトン酸からなる群から選ばれた酸の存在下に、ヴィールスマイヤー試薬と反応させた後、アルカリ性水溶液で加水分解して製造される。例えば次の合成スキーム (ヴィールスマイヤー試薬としてN, N-ジメチルホルムアミドとオキシ塩化リンより調製したものをを用いる。) を例にとって説明する。

【0039】

【化33】



【0040】上記反応式にみられるように、トリフェニルアミン化合物(イ)をヴィールスマイヤー反応させる場合に、無触媒で反応を行うとモノイミニウム塩(ロ)で反応はほとんど停止し、従ってその加水分解物は大部分がモノホルミル置換体(ハ)である。しかし、触媒としてルイス酸又はプロトン酸が存在すると、ジイミニウム塩(二)を生成する反応が進行するし、さらにヴィールスマイヤー試薬の量を多くし、反応時間を延長するとトリイミニウム塩(ホ)へと導くことができ、その結果、加水分解生成物としてジホルミル置換体(ヘ)及

び／又はトリ－ホルミル置換体（ト）を各単独又は混合物として得ることができる。ここで得られるジ－ホルミル置換体（ヘ）は、本発明の電荷輸送材料において前記一般式（２）に包含される化合物の製造中間体として有用であるし、同様に得られるトリ－ホルミル置換体（ト）は前記一般式（１）に包含される化合物の製造中間体である。それ故、上記反応に従って得られるトリホルミル置換体（ト）及び該トリホルミル置換体（ト）とジホルミル置換体（ヘ）の混合物は、いずれも本発明の電荷輸送材料に含有させる化合物の製造中間体として有

用である。

【0041】上記多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体(ヘ)、(ト)の製造原料として用いられるトリフェニルアミン誘導体(イ)の置換基 R^7 、 R^8 、 R^9 としては、水素原子、炭素数1から4の分岐もしくは直鎖アルキル基、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基、フェノキシ基、またフェニル基、オルトリル、メタトリル、パラトリル基など置換基を有してもよいアリール基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン元素、などが挙げられる。置換の位置としては R^7 、 R^8 はアミノ基のメタ位であり、 R^9 に関してはアミノ基に対してオルト位、メタ位、パラ位いずれでもよいが、化合物(ホ)、(ト)を得るためにはアミノ基に対してメタ位であることが好ましい。

【0042】ホルミル化剤となるべきN-置換ホルムアミドとしては、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-ホルミルモルホリン、N、N-ジイソプロピルホルムアミドなどが挙げられるが、好ましくは、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリドである。また、これらのN置換ホルムアミドと反応してヴィールスマイヤー試薬を形成するハロゲン化試剤としては、オキシ塩化リン、ホスゲン、塩化オキサリル、塩化チオニル、トリフェニルホスフィン-臭素錯体、ヘキサクロロトリホスファザトリエンなどが挙げられるが、好ましくは、オキシ塩化リン、ホスゲン、塩化チオニルである。用いる溶媒としては反応に不活性なものであれば良く、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶媒、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの塩素系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒などが挙げられ、これらの混合溶媒でも差つかえない。

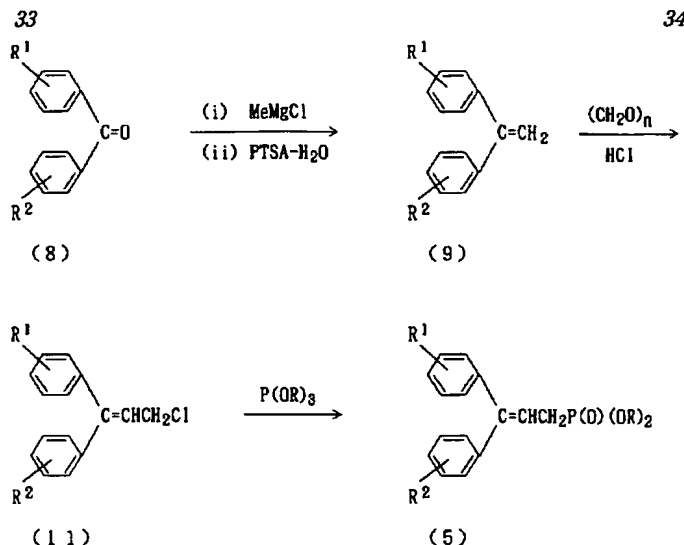
【0043】反応は、溶媒中にN置換ホルムアミドを2から8当量秤取り、2から8当量のハロゲン化試剤を滴下して、ヴィールスマイヤー試薬を調製した後、1当量

のトリフェニルアミン誘導体を加え、さらに1当量以上のルイス酸もしくはプロトン酸を加えて行うことができる。ジホルミル置換体を合成する場合は、N置換ホルムアミドとハロゲン化試薬はトリフェニルアミンに対して2から4倍程度が好ましい。トリホルミル置換体を合成する場合は、N置換ホルムアミドとハロゲン化試薬はトリフェニルアミンに対して5から7倍程度が好ましい。触媒の量はトリフェニルアミンに対して1から2倍程度で十分であり、これより少ないと反応の進行が不十分であり、多いと経済的に不利である。また、触媒、トリフェニルアミン誘導体、N置換ホルムアミドを溶媒中にあらかじめ仕込み、その中へハロゲン化試剤を加えても良い。反応は室温から150℃で行うことができるが、好ましくは50~90℃である。

【0044】ジホルミル置換体を合成する場合は、この温度で反応を20時間から30時間行い、トリフェニルアミンのジイミニウム塩を得ることができる。また、さらにトリホルミル置換体を合成する場合は、さらに反応を行って合計で40時間から60時間反応を行い、トリフェニルアミンのトリイミニウム塩を得ることができる。これらのイミニウム塩を炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液で加水分解することにより4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミン誘導体、又は4, 4', 4'-トリホルミルトリフェニルアミン誘導体へそれぞれ導くことができる。本発明の製造法により4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミン誘導体と4, 4', 4'-トリホルミルトリフェニルアミン誘導体の合成を良好な収率で行うことが可能となり、またこれらの試薬は比較的安価であるために工業的にも製造が可能となった。

【0045】前記反応式1で使用される3, 3-ジアリールアリル亜燐酸ジアルキルエステル(5)は次の反応式3に従って得ることができる。

【化34】



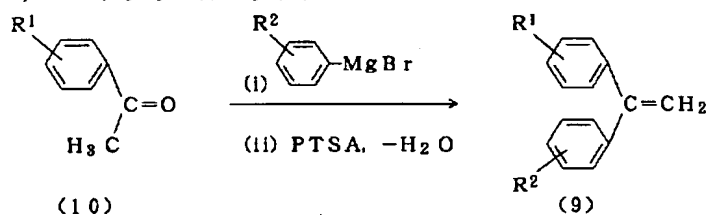
反応式3

【0046】即ち、ベンゾフェノン誘導体(8)に
(i) メチルマグネシウムクロリド (MeMgCl) を
反応させ、(ii) 次いで、得られたアルコール体を酸の
存在下脱水させて、1, 1-ジアリールエチレン(9)
を得る。酸としてはPTSA (p-トルエンスルホン
酸) 等の脱水反応で通常用いるものを使用することが
できる。

* (9) は反応式4のようにしても得ることができる。即
ち、アセトフェノン誘導体(10)を出発化合物とし
て、メチルマグネシウムクロリドの代わりに置換フェニ
ルマグネシウムブロミドを用いる以外は、上記(i)
(ii) と同様な反応を行うことにより得ることができ
る。

【化35】

【0047】ここで、1, 1-ジアリールエチレン *



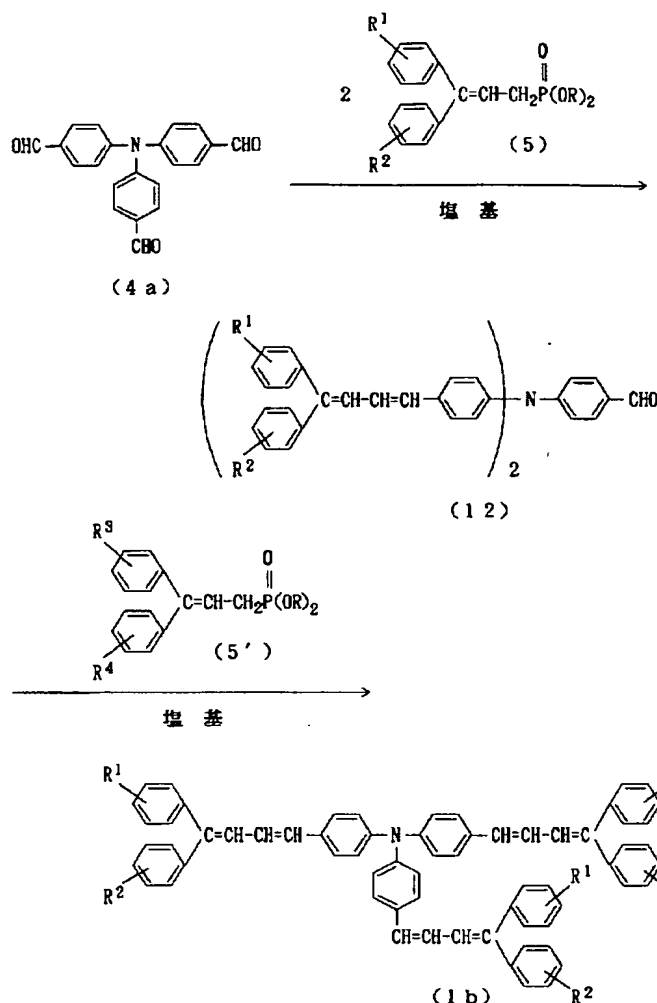
反応式4

【0048】次いで、特開昭49-75564号公報に
記載の方法に従って、1, 1-ジアリールエチレン
(9) を酢酸中で、パラホルムアルデヒド (CH₂O)
。及び塩化水素と反応させて3, 3-ジアリールアリル
クロリド(11)を得る。さらにこの3, 3-ジアリール
アリルクロリド(11)とトリアルキルホスファイト
P(OR)₃を反応させて3, 3-ジアリールアリル亜
40 燐酸ジエチルエステル(5)を得ることが出来る。こ
こで、トリアルキルホスファイトとしては、例えば、トリ

メチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブ
ロピルホスファイト、トリブチルホスファイト等を用い
ることができる。

【0049】一方、本発明の一般式(1)においてm=
n=1、(R¹, R²)=(R⁵, R⁶)≠(R³, R⁴)
で表される化合物、即ち、R¹, R²とR⁵, R⁶が同
一であり、R³, R⁴とは異なるトリフェニルアミン誘導
体(1b)は反応式5に従って合成することができる。

【化36】



反応式 5

【0050】 4, 4', 4''-トリホルミルトリフェニルアミン (4 a) と二倍モル量の 3, 3'-ジアリールアリル亜リン酸ジアルキルエステル (5) を塩基の存在下で反応させ、4, 4'-ビス (4', 4''-ジアリール-1', 3'-プロパジエニル)-4''-ホルミルトリフェニルアミン (12) を合成し、先の (5) とは別の 3, 3'-ジアリールアリル亜リン酸ジアルキルエステル (5') を反応させることによ

り、目的とする本発明化合物 (1 b) を合成することができる。一方、本発明の一般式 (1) において、 $m=1$, $n=0$, $(R^1, R^2) = (R^5, R^6) \neq (R^3, R^4)$ で表されるトリフェニルアミン誘導体 (1 c) は反応式 6 に従って合成することができる。

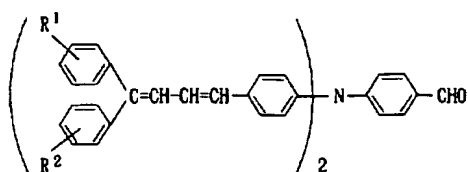
【0051】

【化37】

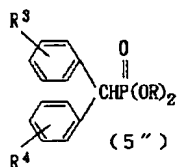
37

(20)

38

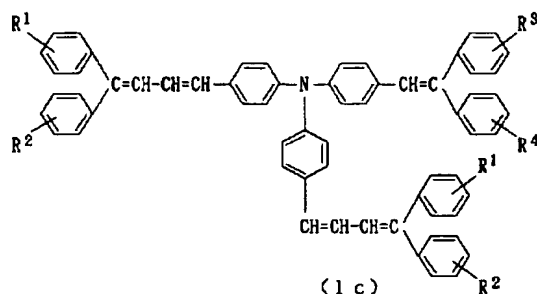


(12)



(5'')

塩基



(1c)

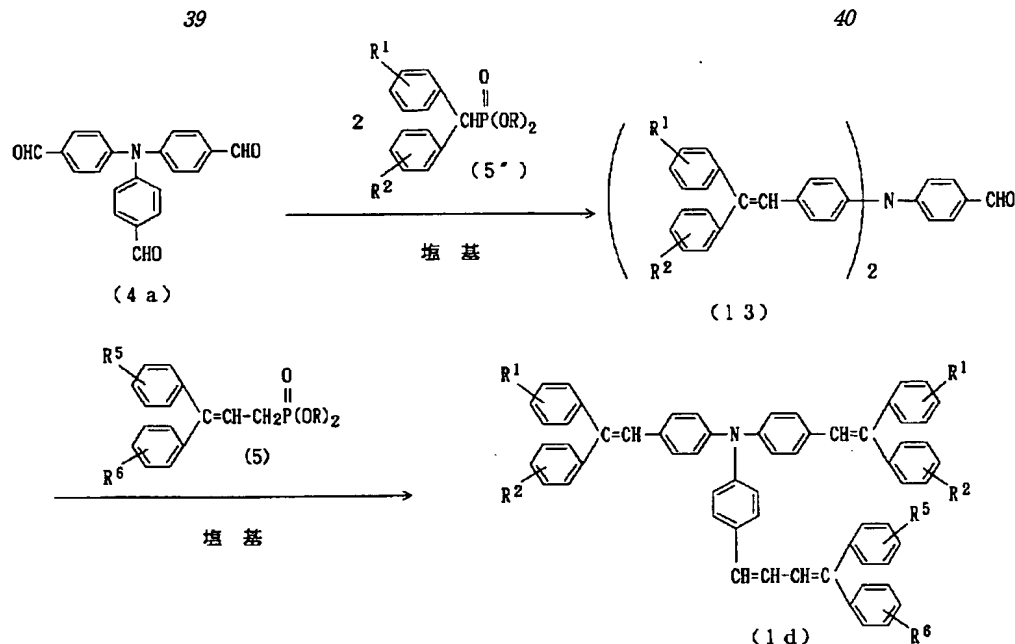
反応式 6

【0052】即ち、先の反応式(5)で示した4, 4'-ビス(4'', 4'''-ジアリール-1'', 3'''-ブタジエニル)-4''-ホルミルトリフェニルアミン(12)と、当量のジアリールメチル亜磷酸ジアルキルエステル(5'')を反応させて目的とする本発明化合物(1c)を合成することが可能である。尚、ジアリールメチル亜磷酸ジアルキルエステル(5'')は相当するジアリールメチルクロリド、又はブロミドと

トリアルキルホスファイトを直接、あるいはトルエン、キシレン等の溶剤中で加熱して得られる。

【0053】一方、本発明の一般式(1)において、 $m = n = 0$ 、 $(R^1, R^2) = (R^3, R^4) \neq (R^5, R^6)$ で表されるトリフェニルアミン誘導体(1d)は反応式7に従って合成することができる。

【化38】



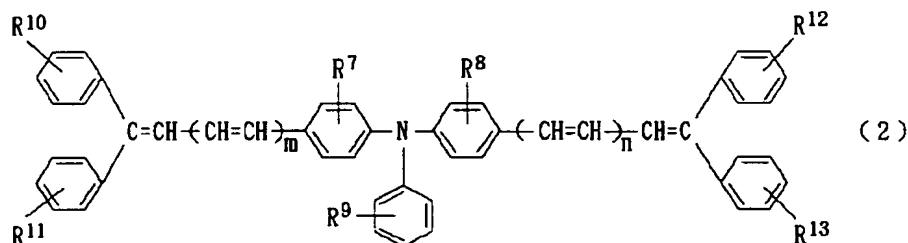
反応式 7

【0054】4, 4', 4''-トリホルミルトリフェニルアミン (4 a) と二倍モル量のジアリールメチル亜リン酸ジアルキルエステル (5') を塩基存在下で反応させ、4, 4'-ビス (2'', 2''-ジアリールビニル) -4''-ホルミルトリフェニルアミン (13) を合成し、このものと3, 3'-ジアリールアリル亜リン酸ジアルキルエステル (5) を反応させることによ *

り、目的とする本発明化合物 (1 d) を合成することができる。

【0055】本発明の電荷輸送材料として前記一般式 (1) で表される新規なトリフェニルアミン誘導体との混合物として使用することのできる次の一般式 (2)

【化39】



(式中、R⁷ ~ R¹³ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。m及びnは0又は1を示す。) で表されるトリフェニルアミン誘導体の好ましい具体例としては以下の表4~表6に示すものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0056】一般に、前記一般式 (2) における置換基 R⁷ ~ R¹³ において、低級アルキル基としては、炭素数 1~4 個のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基等が挙げられるが、特にメチル基あるいはエチル基が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数 1~4 個のアルコキシ基、例えば、メトキ

シ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また、置換基を有してもよいアリール基としては、フェニル基、p-トリル基、2, 4-ジメチルフェニル基等の低級アルキル基置換のフェニル基、p-メトキシフェニル基等の低級アルコキシ置換のフェニル基、p-クロロフェニル基等のハロゲン原子置換のフェニル基等が挙げられる。

【0057】一般式 (2) のトリフェニルアミン誘導体は、前記一般式 (1) のトリフェニルアミン誘導体の製造方法として記載されている前記反応式 1~反応式 7 と同様の反応方法を採用して製造することができる。

【0058】

【表4】

表 4

(一般式(2))

	m	n	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³
(2)-1	0	0	H	H	H	H	H	H	H
(2)-2	0	0	H	H	H	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
(2)-3	0	0	H	3-Me	H	H	H	4-Me	4-Me
(2)-4	0	0	H	H	H	4-Me	H	4-Me	H
(2)-5	0	0	H	H	H	3-Me	H	3-Me	H
(2)-6	0	0	H	H	H	H	H	4-Cl	4-Cl
(2)-7	0	0	H	H	4-Me	H	H	H	H
(2)-8	0	0	H	H	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
(2)-9	0	0	3-Me	3-Me	4-Me	H	H	4-Me	4-Me
(2)-10	0	0	H	H	4-Me	4-Me	H	4-Me	H
(2)-11	0	0	H	H	4-Me	3-Me	H	3-Me	H
(2)-12	0	0	H	H	4-Me	H	H	4-Cl	4-Cl
(2)-13	0	0	H	H	2-Me	H	H	H	H
(2)-14	0	0	H	H	2-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
(2)-15	0	0	H	H	2-Me	H	H	4-Me	4-Me
(2)-16	0	0	H	H	2-Me	4-Me	H	4-Me	H
(2)-17	0	0	H	3-MeO	2-Me	3-Me	H	3-Me	H
(2)-18	0	0	H	H	2-Me	H	H	4-Cl	4-Cl
(2)-19	0	0	H	H	4-MeO	H	H	H	H
(2)-20	0	0	H	H	4-MeO	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
(2)-21	0	0	H	H	4-MeO	H	H	4-Me	4-Me
(2)-22	0	0	H	H	4-MeO	4-Me	H	4-Me	H
(2)-23	0	0	H	H	4-MeO	3-Me	H	3-Me	H
(2)-24	0	0	H	H	4-MeO	H	H	4-Cl	4-Cl
(2)-25	0	0	H	H	4-Br	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
(2)-26	0	0	H	H	4-Br	4-Me	H	4-Me	H
(2)-27	0	0	H	H	4-Br	4-F	4-F	4-F	4-F
(2)-28	0	0	H	H	4-Br	H	H	H	H

【0059】

【表5】

表 5

	m	n	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³
(2)-29	1	0	H	H	H	H	H	H	H
(2)-30	1	0	H	H	H	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
(2)-31	1	0	H	3-Me	H	H	H	4-Me	4-Me
(2)-32	1	0	H	H	H	4-Me	H	4-Me	H
(2)-33	1	0	H	H	H	4-Me	4-Me	H	H
(2)-34	1	0	H	H	H	H	H	4-Cl	4-Cl
(2)-35	1	0	H	H	4-Me	H	H	H	H
(2)-36	1	0	H	H	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
(2)-37	1	0	3-Me	3-Me	4-Me	H	H	4-Me	4-Me
(2)-38	1	0	H	H	4-Me	4-Me	H	4-Me	H
(2)-39	1	0	H	H	4-Me	3-Me	H	3-Me	H
(2)-40	1	0	H	H	4-Me	H	H	4-Cl	4-Cl
(2)-41	1	0	H	H	2-Me	H	H	H	H
(2)-42	1	0	H	H	2-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
(2)-43	1	0	H	H	2-Me	H	H	4-Me	4-Me
(2)-44	1	0	H	H	2-Me	4-Me	H	4-Me	H
(2)-45	1	0	H	3-MeO	2-Me	3-Me	H	3-Me	H
(2)-46	1	0	H	H	2-Me	H	H	4-Cl	4-Cl
(2)-47	1	0	H	H	4-MeO	H	H	H	H
(2)-48	1	0	H	H	4-MeO	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
(2)-49	1	0	H	H	4-MeO	H	H	4-Me	4-Me
(2)-50	1	0	H	H	4-MeO	4-Me	H	4-Me	H
(2)-51	1	0	H	H	4-MeO	3-Me	H	3-Me	H
(2)-52	1	0	H	H	4-MeO	H	H	4-Cl	4-Cl
(2)-53	1	0	H	H	4-Br	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
(2)-54	1	0	H	H	4-Br	4-Me	H	4-Me	H
(2)-55	1	0	H	H	4-Br	4-F	4-F	4-F	4-F
(2)-56	1	0	H	H	4-Br	H	H	H	H

【0060】

【表6】

表 6

	m	n	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³
(2)-57	1	1	H	H	H	H	H	H	H
(2)-58	1	1	H	H	H	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
(2)-59	1	1	H	3-Me	H	H	H	4-Me	4-Me
(2)-60	1	1	H	H	H	4-Me	H	4-Me	H
(2)-61	1	1	H	H	H	3-Me	H	3-Me	H
(2)-62	1	1	H	H	H	H	H	4-Cl	4-Cl
(2)-63	1	1	H	H	4-Me	H	H	H	H
(2)-64	1	1	H	H	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
(2)-65	1	1	3-Me	3-Me	4-Me	H	H	4-Me	4-Me
(2)-66	1	1	H	H	4-Me	4-Me	H	4-Me	H
(2)-67	1	1	H	H	4-Me	3-Me	H	3-Me	H
(2)-68	1	1	H	H	4-Me	H	H	4-Cl	4-Cl
(2)-69	1	1	H	H	2-Me	H	H	H	H
(2)-70	1	1	H	H	2-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
(2)-71	1	1	H	H	2-Me	H	H	4-Me	4-Me
(2)-72	1	1	H	H	2-Me	4-Me	H	4-Me	H
(2)-73	1	1	H	3-MeO	2-Me	3-Me	H	3-Me	H
(2)-74	1	1	H	H	2-Me	H	H	4-Cl	4-Cl
(2)-75	1	1	H	H	4-MeO	H	H	H	H
(2)-76	1	1	H	H	4-MeO	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
(2)-77	1	1	H	H	4-MeO	H	H	4-Me	4-Me
(2)-78	1	1	H	H	4-MeO	4-Me	H	4-Me	H
(2)-79	1	1	H	H	4-MeO	3-Me	H	3-Me	H
(2)-80	1	1	H	H	4-MeO	H	H	4-Cl	4-Cl
(2)-81	1	1	H	H	4-Br	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
(2)-82	1	1	H	H	4-Br	4-Me	H	4-Me	H
(2)-83	1	1	H	H	4-Br	4-F	4-P	4-F	4-F
(2)-84	1	1	H	H	4-Br	H	H	H	H

【0061】本発明の電荷輸送材料に使用することのできる前記一般式(1)で表される新規なトリフェニルアミン誘導体と一般式(2)で表されるトリフェニルアミン誘導体の混合物の調製方法に特に制限はない。前記反応式1~7に示された反応方法等に従って別々に製造されている一般式(1)及び一般式(2)の2種のトリフェニルアミン誘導体を混合して調製することができる。また、例えば、一般式(1)の新規なトリフェニルアミン誘導体の製造過程において生成する前記一般式(4)で表される多ホルミル置換トリフェニルアミン誘導体中間体が、該一般式(4)の置換基Yが水素原子であるジホルミル置換トリフェニルアミン誘導体と、該置換基Yがホルミル基であるトリホルミル置換トリフェニルアミン誘導体との混合物として得られる場合には、該中間体

混合物をそのまま前記一般式(5)で表される亜磷酸エステル化合物と反応させることによって、前記一般式(1)と一般式(2)でそれぞれ表される2種類のトリフェニルアミン誘導体の混合物を調製することができる。外に同様に前記2種類のトリフェニルアミン誘導体の混合物を調製できる他の製造方法に従って調製してもよい。

【0062】例えば、本発明の電荷輸送材料とするために一般式(1)の化合物と一般式(2)の化合物を混合する場合、以下の表7~表10に示されるような組み合わせが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0063】

【表7】

表 7

一般式 (1)の例 示_号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示_号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号
1	(2)-1	2	(2)-1	3	(2)-1	4	(2)-1	5	(2)-1	8	(2)-1
1	(2)-2	2	(2)-2	3	(2)-2	4	(2)-2	5	(2)-2	8	(2)-2
1	(2)-7	2	(2)-7	3	(2)-7	4	(2)-7	5	(2)-7	8	(2)-7
1	(2)-8	2	(2)-8	3	(2)-8	4	(2)-8	5	(2)-8	8	(2)-8
1	(2)-13	2	(2)-13	3	(2)-13	4	(2)-13	5	(2)-13	8	(2)-13
1	(2)-14	2	(2)-14	3	(2)-14	4	(2)-14	5	(2)-14	8	(2)-14
1	(2)-19	2	(2)-19	3	(2)-19	4	(2)-19	5	(2)-19	8	(2)-19
1	(2)-20	2	(2)-20	3	(2)-20	4	(2)-20	5	(2)-20	8	(2)-20
1	(2)-25	2	(2)-25	3	(2)-25	4	(2)-25	5	(2)-25	8	(2)-25
1	(2)-28	2	(2)-28	3	(2)-28	4	(2)-28	5	(2)-28	8	(2)-28
1	(2)-29	2	(2)-29	3	(2)-29	4	(2)-29	5	(2)-29	8	(2)-29
1	(2)-30	2	(2)-30	3	(2)-30	4	(2)-30	5	(2)-30	8	(2)-30
1	(2)-35	2	(2)-35	3	(2)-35	4	(2)-35	5	(2)-35	8	(2)-35
1	(2)-36	2	(2)-36	3	(2)-36	4	(2)-36	5	(2)-36	8	(2)-36

【0064】

* * 【表8】

表 8

一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号
1	(2)-44	2	(2)-44	3	(2)-44	4	(2)-44	5	(2)-44	8	(2)-44
1	(2)-47	2	(2)-47	3	(2)-47	4	(2)-47	5	(2)-47	8	(2)-47
1	(2)-48	2	(2)-48	3	(2)-48	4	(2)-48	5	(2)-48	8	(2)-48
1	(2)-53	2	(2)-53	3	(2)-53	4	(2)-53	6	(2)-53	9	(2)-53
1	(2)-56	2	(2)-56	3	(2)-56	4	(2)-56	6	(2)-56	9	(2)-56
1	(2)-57	2	(2)-57	3	(2)-57	4	(2)-57	6	(2)-57	9	(2)-57
1	(2)-58	2	(2)-58	3	(2)-58	4	(2)-58	6	(2)-58	9	(2)-58
1	(2)-63	2	(2)-63	3	(2)-63	4	(2)-63	6	(2)-63	9	(2)-63
1	(2)-64	2	(2)-64	3	(2)-64	4	(2)-64	6	(2)-64	9	(2)-64
1	(2)-66	2	(2)-66	3	(2)-66	4	(2)-66	6	(2)-66	9	(2)-66
1	(2)-69	2	(2)-69	3	(2)-69	4	(2)-69	6	(2)-69	9	(2)-69
1	(2)-70	2	(2)-70	3	(2)-70	4	(2)-70	6	(2)-70	9	(2)-70
1	(2)-75	2	(2)-75	3	(2)-75	4	(2)-75	6	(2)-75	9	(2)-75
1	(2)-76	2	(2)-76	3	(2)-76	4	(2)-76	6	(2)-76	9	(2)-76
1	(2)-81	2	(2)-81	3	(2)-81	4	(2)-81	6	(2)-81	9	(2)-81

【0065】

【表9】

表 9

一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号
21	(2)-1	22	(2)-1	23	(2)-1	24	(2)-1	41	(2)-1	42	(2)-1
21	(2)-2	22	(2)-2	23	(2)-2	24	(2)-2	41	(2)-2	42	(2)-2
21	(2)-7	22	(2)-7	23	(2)-7	24	(2)-7	41	(2)-7	42	(2)-7
21	(2)-8	22	(2)-8	23	(2)-8	24	(2)-8	41	(2)-8	42	(2)-8
21	(2)-13	22	(2)-13	23	(2)-13	24	(2)-13	41	(2)-13	42	(2)-13
21	(2)-14	22	(2)-14	23	(2)-14	24	(2)-14	41	(2)-14	42	(2)-14
21	(2)-19	22	(2)-19	23	(2)-19	24	(2)-19	41	(2)-19	42	(2)-19
21	(2)-20	22	(2)-20	23	(2)-20	24	(2)-20	41	(2)-20	42	(2)-20
21	(2)-25	22	(2)-25	23	(2)-25	24	(2)-25	41	(2)-25	42	(2)-25
21	(2)-28	22	(2)-28	23	(2)-28	24	(2)-28	41	(2)-28	42	(2)-28
21	(2)-29	22	(2)-29	23	(2)-29	24	(2)-29	41	(2)-29	42	(2)-29
21	(2)-30	22	(2)-30	23	(2)-30	24	(2)-30	41	(2)-30	42	(2)-30
21	(2)-36	22	(2)-35	23	(2)-35	24	(2)-35	41	(2)-35	42	(2)-35
21	(2)-44	22	(2)-36	23	(2)-36	24	(2)-36	41	(2)-36	42	(2)-36
21	(2)-47	22	(2)-42	23	(2)-42	24	(2)-42	41	(2)-42	43	(2)-42

【0066】

20【表10】

表 10

一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号	一般式 (1)の例 示番号	一般式 (2)の例 示番号
21	(2)-48	22	(2)-44	23	(2)-44	24	(2)-44	41	(2)-44	43	(2)-44
21	(2)-53	22	(2)-47	23	(2)-47	24	(2)-47	41	(2)-47	43	(2)-47
21	(2)-35	22	(2)-48	23	(2)-48	24	(2)-48	41	(2)-48	43	(2)-48
21	(2)-56	22	(2)-53	23	(2)-53	24	(2)-53	41	(2)-53	43	(2)-53
21	(2)-57	22	(2)-56	23	(2)-56	24	(2)-56	41	(2)-56	43	(2)-56
21	(2)-58	22	(2)-57	23	(2)-57	24	(2)-57	41	(2)-57	43	(2)-57
21	(2)-63	22	(2)-58	23	(2)-58	24	(2)-58	41	(2)-58	43	(2)-58
21	(2)-64	22	(2)-63	23	(2)-63	24	(2)-63	41	(2)-63	43	(2)-63
21	(2)-66	22	(2)-64	23	(2)-64	24	(2)-64	41	(2)-64	43	(2)-64
21	(2)-69	22	(2)-66	23	(2)-66	24	(2)-66	41	(2)-66	43	(2)-66
21	(2)-70	22	(2)-69	23	(2)-69	24	(2)-69	41	(2)-69	43	(2)-69
21	(2)-75	22	(2)-70	23	(2)-70	24	(2)-70	41	(2)-70	43	(2)-70
21	(2)-76	22	(2)-75	23	(2)-75	24	(2)-75	41	(2)-75	43	(2)-75
21	(2)-81	22	(2)-76	23	(2)-76	24	(2)-76	41	(2)-76	43	(2)-76
21	(2)-42	22	(2)-81	23	(2)-81	24	(2)-81	41	(2)-81	43	(2)-81

【0067】上述の本発明の一般式(1)の新規なトリフェニルアミン誘導体を電荷輸送材料として用いば高いキャリア移動度が得られる。また、本発明の一般式(1)の新規なトリフェニルアミン誘導体は有機エレクトロルミネッセンス(EL)等幅広い分野で用いることができる。本発明の一般式(1)で表されるトリフェニルアミン誘導体又は該新規なトリフェニルアミン誘導体の混合物を含有する電荷輸送材料を電子写真感光体の感光層に使用すれば高感度の電子写真感光体を得ることができる。

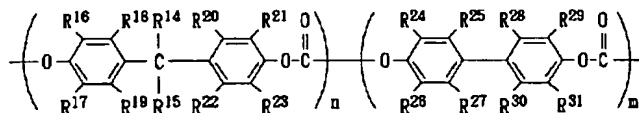
【0068】本発明の電子写真感光体は具体的には、導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した電子写真感光体の、電荷輸送材料として本発明化合物(1)を電荷輸送層に用いる。また、本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に電荷発生剤及び電荷輸送剤として本発明一般式(1)の化合物を含有する単層を設けたものでもよい。

【0069】本発明の一般式(1)の化合物を電荷輸送材料として用いた電荷輸送層は、本発明の一般式(1)の化合物又は該一般式(1)の化合物と前記一般式(2)の化合物の混合物のみをそのまま導電性支持体又

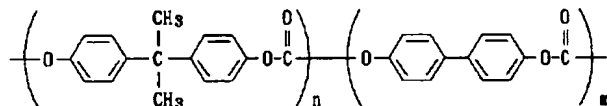
は電荷発生層に蒸着させるか、前記本発明の一般式(1)の化合物又は該一般式(1)と一般式(2)の化合物の混合物と結着剤とを適当な溶剤に溶解させた溶液を導電性支持体又は電荷発生層に塗布し、乾燥させることにより形成される。一方、電荷発生剤及び本発明の一般式(1)の化合物を含有する単層は、電荷発生剤及び本発明の一般式(1)の化合物等を結着剤とともに適当な溶剤に溶解又は分散させた溶液を導電性支持体に塗布し、乾燥させることにより形成される。

【0070】ここに結着剤としては、例えばポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアミド、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスチレンあるいはこれらの共重合体を挙げるができる。また、このような絶縁性ポリマーの他にポリビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリピレン等の有機光導電性ポリマーも使用できる。

【0071】これらの結着剤のなかでポリカーボネートを用いるのが特に好適である。好適に使用できるポリカーボネートとしては、下記構造式で示されるビスフェノールA型のポリカーボネート(例えば、三菱ガス化学株式会社製のユーピロンEシリーズ)、及びビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂(例えば、三菱ガス化学株式会社製のポリカーボネートZシリーズ)、又は、特開平4-179961号公報に開示されているビスフェノールA、ビスフェノールZ、ビスフェノールカーボネートを構造単位として含有する共重合ポリカーボネートが*



(K)
ビスフェノール/ビスフェニル型共重合ポリカーボネート



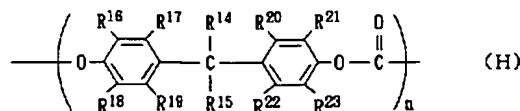
(L)
ビスフェノールA/ビスフェニル型ポリカーボネート樹脂
($n/n+m=0.85$)

【0075】(式H~L中、 R^{14} 及び R^{15} はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} はそれぞれ独立し

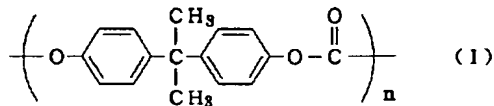
する。

【0072】

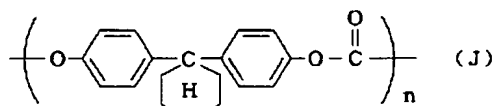
【化40】



ポリカーボネート



ビスフェノールA型ポリカーボネート

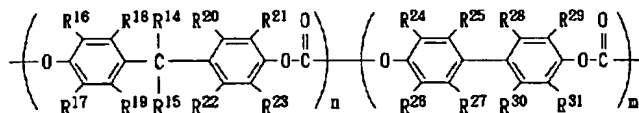


ビスフェノールZ型ポリカーボネート

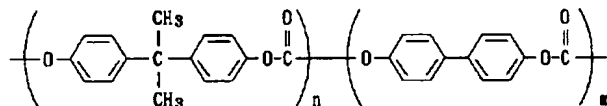
【0073】ビスフェノール共重合ポリカーボネートの具体的な例として、例えば、下記構造で表されるビスフェノールA/ビスフェニル型ポリカーボネート樹脂(ここで $n/n+m=0.1\sim0.9$ が好ましい。)、具体的には0.85のものが挙げられる。

【0074】

【化41】



(K)
ビスフェノール/ビスフェニル型共重合ポリカーボネート

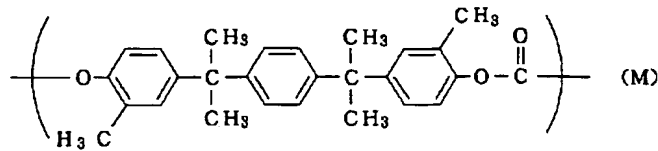


(L)
ビスフェノールA/ビスフェニル型ポリカーボネート樹脂
($n/n+m=0.85$)

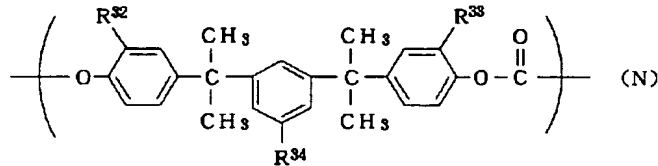
て水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基を表し、 n 及び m は上記の各繰返し単位のモル数を示している。)

【0076】また、上述したポリカーボネートの他にも特開平6-214412号公報に開示されている、繰り

返し単位が下記構造式で表されるポリカーボネートを使用することができる。 * 【化42】



【0077】さらに、特開平6-222581号公報に ※カーボネートも使用することができる。
開示されている繰り返し単位が下記構造で表されるポリ※10 【化43】



(式中、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} は、同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアリールアルキル基を示す。) ★具体的には次の表で示されるものが挙げられる。
【0078】
【表11】

★20
表 11

	R^{32}	R^{33}	R^{34}
1	H	H	H
2	H	メチル基	H
3	H	エチル基	H
4	H	tert-ブチル基	H
5	H	フェニル基	H
6	H	ベンジル基	H
7	H	ジメチルフェニルメチル基	H
8	メチル基	H	メチル基
9	メチル基	メチル基	メチル基
10	メチル基	エチル基	メチル基
11	メチル基	tert-ブチル基	メチル基
12	メチル基	フェニル基	メチル基
13	メチル基	ベンジル基	メチル基
14	メチル基	ジメチルフェニルメチル基	メチル基
15	メチル基	シクロヘキシル基	メチル基
16	Cl	H	Cl
17	Br	H	Br
18	イソプロピル基	H	イソプロピル基
19	フェニル基	H	フェニル基

【0079】これらの結着剤と本発明化合物(1)との配合割合は、結着剤100重量部当り電荷輸送物質を10~1000重量部、好ましくは30~500重量部、さらに好ましくは40~200重量部添加することができる。

【0080】用いる溶剤としては、特に限定されないが

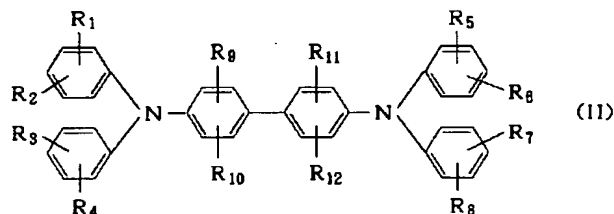
有機溶剤が使用でき、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコール

ジメチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、ジクロロエチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族化合物等を単独で、又はこれらの混合物の形で用いることができる。

【0081】本発明の感光体に用いられる導電性支持体としては、銅、アルミニウム、銀、鉄、亜鉛、ニッケル等の金属や合金の箔ないしは板をシート状またはドラム状にしたものが使用され、あるいはこれらの金属をプラスチックのフィルムや円筒等に真空蒸着、電解メッキしたもの、あるいは導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化スズ等の導電性化合物の層をガラス、紙あるいはプラスチックフィルム等の支持体上に塗布もしくは蒸着によって設けられたものが用いられる。

【0082】塗布は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法等のコーティング法を用いて行うことができる。乾燥は、室温における乾燥の後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は30~200℃の温度で5分~2時間の範囲で無風または送風下で行うことが好ましい。

【0083】さらに、本発明における電荷輸送層には必要に応じて他の電荷輸送材料及び種々の添加剤を含有させて用いることができる。他の電荷輸送材料としては、例えば特公昭55-42380号、特開昭60-340999号、特開昭61-23154号等に記載されている*

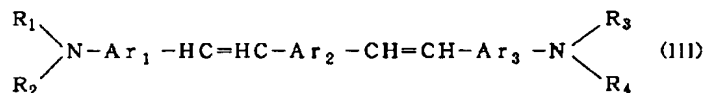


(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は同一又は異なってもよく水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子で置換された低級アルコキシ基、置換基を有してもよい※

※アリール基、又はハロゲン原子を示す。)

【0086】

【化46】



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は同一又は異なってもよく低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基を示し、 Ar_1 、 Ar_3 は同一又は異なってもよく、低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子の中から一つ以上選ばれる基を置換してもよいフェニル基を示す。 Ar_2 は Ar_1 、 Ar_3 と同様の置換基を有してもよい炭素数4~14から成る単環あるいは多環

式芳香環、又は Ar_1 、 Ar_3 と同様の置換基を有してもよいヘテロ環を示す。)

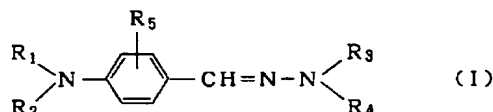
【0087】種々の添加剤としては、例えば、ビフェニル系化合物(例えば特開平6-332206号公報に開示されたもの)、m-ターフェニル、ジブチルフタレート等の可塑剤、シリコンオイル、グラフト型シリコンポリマー、各種フルオロカーボン類等の表面潤滑剤、

*る下記一般式(I)で示されるヒドラゾン化合物、特公昭58-32372号等に記載されている下記一般式

(II)で示されるトリフェニルアミンダイマー、米国特許第3873312号等下記一般式(III)で示されるジスチリル系化合物、その他テトラフェニルプタジエン系化合物、 α -フェニルスチルベン、ポリビニルカルバゾール、トリフェニルメタン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0084】

10 【化44】



(式中、 R_1 、 R_2 は同一又は異なってもよい低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキルを示し、 R_3 、 R_4 は同一又は異なってもよく、置換基を有していてもよい低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有してもよいヘテロ環基を示し、 R_5 と R_4 がそれぞれ結合して環を形成してもよい。 R_5 は水素原子、低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル、低級アルコキシ基、又はハロゲン原子を示す。 R_5 と R_1 又は R_2 がそれぞれ結合して環を形成してもよい。)

【0085】

【化45】

ジシアノビニル化合物、カルバゾール誘導体等の電位安定剤、2-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール等のモノフェノール系酸化防止剤、ビスフェノール系酸化防止剤、4-ジアザピシクロ〔2, 2, 2〕オクタン等のアミン系酸化防止剤、サリチル酸系酸化防止剤、トコフェロール等を挙げることができる。

【0088】得られる電荷輸送層の膜厚は5~40 μ m、好ましくは10~30 μ mである。上述のようにして得られる電荷輸送層は、電荷発生層と電気的に接続されることにより、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受け取ると共に、これらの電荷キャリアを感光層の表面まで輸送する機能を有することができる。この際、この電荷輸送層は電荷発生層の上に積層されていても良く、またその下に積層されていても良いが、電荷発生層の上に積層されていることが望ましい。この様に作製した感光層上に、必要に応じて保護層を塗布・形成することができる。また、導電性支持体と感光層との間にバリアー機能と接着機能を有する下引き層を設けることもできる。下引き層を形成する材料としては、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、ガゼイン、エチレン-アクリル酸共重合体、ナイロンなどのポリアミド、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどが挙げられる。下引き層の膜厚は0.1~5 μ m、好ましくは0.5~3 μ mが適当である。

【0089】電荷発生層としては、セレン、セレン-テルル、アモルファスシリコン等の無機の電荷発生材料、ピリリウム塩系染料、チアピリリウム塩系染料、アズレニウム塩系染料、チアシアニン系染料、キノシアニン系染料等のカチオン染料、スクアリウム塩系染料、フタロ

シアニン系染料、アントアントロン系染料、ジベンズピレンキノン系染料、ピラントロン系染料等の多環キノン染料、インジゴ系染料、キナクリドン系染料、アゾ染料、ピロロピロール系染料等の有機電荷発生物質から選ばれた材料を単独ないしは組み合わせて用い、蒸着層あるいは塗布層として用いることができる。上述のような有機電荷発生物質のなかでも特に好ましくは、Chem. Rev. 1993, 93, p.449-486 に記載された有機電荷発生物質が挙げられる。具体的にはフタロシアニン染料が好ましい。

10

【0090】ここで特にフタロシアニン系染料としては、アルコキシチタニウムフタロシアニン(Ti(OR)₂Pc)、オキシチタニウムフタロシアニン(TiOPc)、銅フタロシアニン(CuPc)、無金属フタロシアニン(H₂Pc)、ヒドロキシガリウムフタロシアニン(HOGaPc)、バナジルフタロシアニン(VOPc)、クロロインジウムフタロシアニン(ClInPc)が挙げられる。さらに詳しくは、TiOPcとしては、 α 型-TiOPc、 β 型-TiOPc、 γ 型-TiOPc、m型-TiOPc、Y型-TiOPc、A型-TiOPc、B型-TiOPc、TiOPcアモルファスが挙げられ、H₂Pcとしては、 α 型-H₂Pc、 β 型-H₂Pc、 τ 型-H₂Pc、x型-H₂Pcが挙げられる。

20

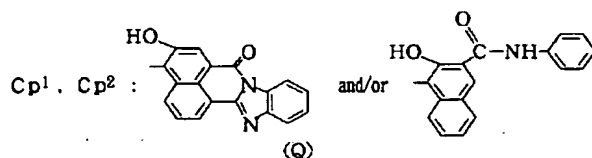
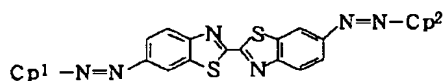
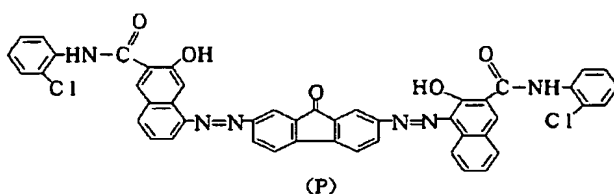
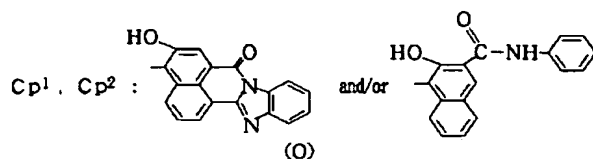
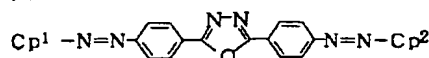
【0091】アゾ染料もまた好ましい。アゾ染料としてはモノアゾ化合物、ビスアゾ化合物及びトリアゾ化合物が挙げられるが、具体的には、次の構造式で示されるアゾ化合物が好ましい。

【化47】

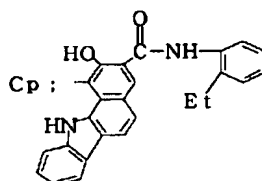
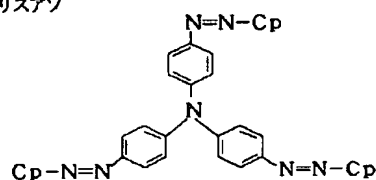
30

59
ビスアゾ

60

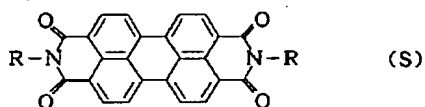


トリスアゾ

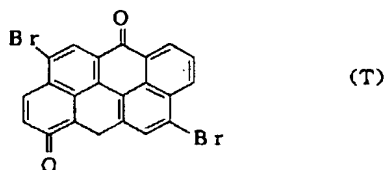


【0092】さらに、次の構造式で示されるペリレン系化合物又は多環キノン系化合物も好ましい。

【化48】



R=H, 低級アルキル、アリール



これらのもの以外でも、光を吸収し高い効率で電荷を発生する材料であれば、いずれの材料でも使用することができる。

【0093】以上のようにして本発明化合物のトリフェ

ニルアミン誘導体(1)を電荷輸送層に含有する電子写真感光体を得ることができる。上述の様に、本発明化合物のトリフェニルアミン誘導体(1)、即ち表1~3に挙げられる様な化合物は、製膜化したときに安定で、高いキャリア移動度が発現でき、しかも電子写真感光体を形成したときの諸特性においても優れた素材である。

【0094】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、実施例中において用いる測定機器及び測定条件を以下に示す。

(1) $^1\text{H-NMR}$ 機器：ブルッカー社製、AM-400型装置(400MHz)

溶剤： CDCl_3

内部標準物質：テトラメチルシラン

(2) MASS 機器：日立 M-80B (株式会社日立製作所製)

(3) HPLC カラム：Intersil ODS-2

ポンプ：Hitachi L-6000 Pump

検出器: Hitachi C-4000 UV Detector

インテグレーター: Hitachi D-2000 Chromato-Integrator

【0095】実施例1

4, 4', 4''-トリス(4'', 4''-ジフェニル-1'', 3''-ブタジエニル)トリフェニルアミン(例示化合物1, $m=n=1$, $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=H$)の合成

【0096】(1) 1, 1-ジフェニルエチレン(9a)の合成

2リットル反応フラスコに窒素気流中マグネシウム31.6g(1.3mol)と乾燥THF50mlを仕込み、ヨード、臭化エチルを微量加え、反応開始を確認後、攪拌しながら乾燥THF600mlを加え、塩化メチルガスを吹き込んだ。30~40℃を保つように吹き込み量と冷却をコントロールした。2時間で発熱が収まりマグネシウムが消失した。塩化メチルガスの吹き込みを止め、同温度で1時間攪拌しグリニア調製を終了した。次にベンゾフェノン(8a, $R^1=R^2=H$)182.22g(1.1mol)と乾燥THF364mlの混合液を35~40℃、30分間で滴下し、更に同温度で15時間攪拌し、反応を終了した。氷冷下、冷却10%塩化アンモン水溶液1400g中へ注加し、30分間攪拌し、静置、分液後、食塩水洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮し、粗カルピノール200.23g(ベンゾフェノンより理論収率98.6%)を得た。

【0097】1リットル反応フラスコに粗カルピノール200.23g、トルエン400ml、パラトルエンスルホン酸(PTSA)1gを仕込み、トルエン還流下(94~116℃)、2時間共沸脱水した。冷却後水洗、2%ソーダ灰水洗浄、水洗、硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮し、粗1, 1-ジフェニルエチレン(9a, $R^1=R^2=H$)190.09gを得た。粗1, 1-ジフェニルエチレン(9a)をピグロウ付きクライゼンで蒸留し、1, 1-ジフェニルエチレン(9a)174.06gを得た。b. p. 103℃/1mmHg

ベンゾフェノンより96.5%の収率である。

【0098】(2) 3, 3-ジフェニルアリルクロリド(11a, $R^1=R^2=H$)の合成

300ml反応フラスコに1, 1-ジフェニルエチレン(9a)54.13g(0.3mol)、酢酸108.26g、パラホルムアルデヒド13.51g(0.45mol)を仕込み、攪拌しながら30℃、3.5時間で塩化水素13.67g(0.375mol)を吹き込んだ。弱く発熱するので冷却し反応温度を30℃に保った。塩化水素の吹き込みを止め、同温度で2時間攪拌した後一夜静置した。反応液を水200ml中へ注加し、トルエン200mlで抽出し、水洗、2%ソーダ灰洗浄、水洗、硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮して粗クロリド68.42gを得た。ピグロウ付きクライゼンで蒸留し、5

7.51gを得た。

【0099】b. p. 120~132℃/1mmHg

収率; 8aより79%

このもののスペクトルデータは次のとおりである。

マスペクトル(m/e); 228(M^+), 193, 178, 115

1H -NMRスペクトル(400MHz, δ ; ppm in $CDCl_3$); 4.11(2H, d, $J=8.0$ Hz), 6.23(1H, t, $J=8.0$ Hz), 7.21-7.41(10H, m)

【0100】(3) 3, 3-ジフェニルアリル亜リン酸ジエチルエステル(5a, $R^1=R^2=H$, $R=Et$)の合成

3, 3-ジフェニルアリルクロリド(11a)40.75g(0.155mol)、トリエチルホスファイト94.48g(0.569mol)を24時間還流攪拌した。3, 3-ジフェニルアリルクロリド(11a)の消失を確認し、反応終了とした。冷却後、ピグロウ付きクライゼンで蒸留し、55.39gを得た。

【0101】b. p. 170~203℃/1mmHg

理論収率99%

このもののスペクトルデータは次のとおりである。

マスペクトル(m/e); 330(M^+), 193, 115

1H -NMRスペクトル(400MHz, δ ; ppm in $CDCl_3$); 1.31(6H, t, $J=7.0$ Hz), 2.71(2H, dd, $J=7.9$ Hz, $J=22.4$ Hz), 4.08(6H, dt, $J=7.1$ Hz, $J=7.6$ Hz), 6.12(1H, q, $J=7.9$ Hz, $J=7.6$ Hz), 7.22-7.38(10H, m)

【0102】(4) 4, 4', 4''-トリホルミルトリフェニルアミン(4a)の合成

2リットルの反応フラスコに窒素気流中トリフェニルアミン150g(0.61mol)とN, N-ジメチルホルムアミド268g(3.67mol)及びトルエン溶液500gを仕込み、三塩化ホスホリル562.5g(3.67mol)を滴下した。滴下終了2時間後、塩化亜鉛166.7g(1.22mol)を加えた。80℃で2日攪拌を行った。放冷後、水500gを冷却しながら滴下した。さらにトルエン100gを加え、炭酸ナトリウム1314.59gを徐々にアルカリ性になるまで加えた。60℃で3時間加熱した後、トルエンで抽出した。水洗、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して、固形物185.6gを得た。イソプロパノール/トルエン(4/1wt)混合溶媒で再結晶を行ったところジホルミル体とトリホルミル体の混合物164.6gを得た(ジホルミル体:トリホルミル体=85.6:14.4mol比)。粗生成物165.10g中134.95gをシリカゲルクロマトグラフィ

63

一 (溶離液; トルエン/酢エチ=8.3) で精製分離後、再結晶 (溶媒イソプロパノール/トルエン=1.5/1wt) を行ったところ、4, 4', 4' -トリホルミルトリフェニルアミン (4a) が15.09g、収率7.5%で得られた。

【0103】 m. p. 247~248℃
 マススペクトル (m/e); 329 (M⁺), 301, 271, 243, 167, 141, 115, 77, 41
¹H-NMRスペクトル (400MHz, δ; ppm in CDCl₃); 7.25 (d, J=8.6Hz, 6H), 7.85 (d, J=8.7Hz, 6H), 9.95 (s, 3H)

【0104】 (5) 4, 4', 4' -トリス (4' -ジフェニル-1', 3' -ブタジエニル) トリフェニルアミンの合成
 4, 4', 4' -トリホルミルトリフェニルアミン (4a) 0.4g (1.2ミリモル)、3, 3-ジフェニルアリル亜リン酸ジエチルエステル (5) (R¹=R²=H, R=エチル) 1.80g (5.4ミリモル) を12mlのDMF中に溶かし、カリウム-tert-ブトキシド0.73g (6.5ミリモル) を室温で徐々に加えた。その後、50℃で一日攪拌し、混合物を120mlのメタノール中に注いだ。析出物をろ取り、ベンゼン100mlに溶解し、水洗を行った。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液; ベンゼン) にて精製すると1.0gの結晶が得られた。このものをトルエンから再結晶すると0.47gの4, 4', 4' -トリス (4' -ジフェニル-1', 3' -ブタジエニル) トリフェニルアミンが得られた。

【0105】 収率 45.3%
 m. p. 189~190℃
 マススペクトル (m/e); 857 (M⁺), 666, 369, 313, 289, 265, 239, 202
¹H-NMRスペクトル (400MHz, δ; ppm in CDCl₃); 6.76 (d, J=15.1Hz, 3H), 6.78 (dd, J=15.0Hz, J=10.7Hz, 3H), 6.87 (d, J=10.7Hz, 3H), 6.93 (d, J=8.6Hz, 6H), 7.15 (d, J=8.7Hz, 6H), 7.20-7.42 (m, 30H)

【0106】 実施例2
 4, 4', 4' -トリス [4' -ジフェニル-1', 3' -ブタジエニル] トリフェニルアミン (例示化合物2, m=n=1, R¹=R²=R³=R⁴=R⁵=R⁶=4-Me) の合成

【0107】 (1) 1, 1-ジ (p-トリル) エチレン (9b, R¹=R²=4-Me) の合成

窒素気流化、1リットル反応フラスコに15.6g

64

(0.65モル) のマグネシウム、20mlのTHFを入れ、少量のヨウ化エチルとヨードで反応を開始し、p-プロモトルエン111.15g (0.65モル) のTHF500ml溶液を2時間、室温~40℃で滴下し、グリニア試薬を調製した。これにp-メチルアセトフェノン (10a) 83.75g (0.625モル) のTHF200mlの溶液を同温度で、3時間で滴下した。3時間室温で攪拌し、後4時間還流攪拌した。冷却し、5%硫酸水1リットルに注入し、加水分解した。トルエン抽出し、ソーダ灰水洗、水洗、濃縮した。これにトルエン300ml、PTSA0.5gを加え、4時間還流攪拌して供沸脱水した。ソーダ灰水洗、水洗、濃縮した。粗1, 1-ジ (p-トリル) エチレン (9b) をピグロ-付きクライゼンで蒸留し98.5gを得た。

b. p. 120~121℃/1mmHg
 p-メチルアセトフェノンより75.8%の理論収率である。

【0108】 (2) 3, 3-ジ (p-トリル) アリルクロリド (11b, R¹=R²=4-Me) の合成
 実施例1の(2)における3, 3-ジフェニルアリルクロリド (11a) の合成と同様にして1, 1-ジ (p-トリル) エチレン (9b) 70.5g (0.337モル)、パラホルムアルデヒド15.1 (0.505モル) から3, 3-ジ (p-トリル) アリルクロリド (11b) 58.7g (b. p. 153~173℃/1mmHg, 理論収率67.9%) を得た。これをヘキサンから再結晶して49.0gを得た。

【0109】 m. p. 66℃
 理論収率56.7%
 3, 3-ジ-p-トリルアリルクロリド (11b) のスペクトルデータは次のとおりである。

マススペクトル (m/e); 256 (M⁺), 221, 206, 165, 129
¹H-NMRスペクトル (400MHz, δ; ppm in CDCl₃); 2.33 (3H, s), 2.39 (3H, s), 4.13 (2H, d, J=8.1Hz), 6.17 (1H, t, J=8.1Hz), 7.01-7.24 (8H, m)

【0110】 (3) 3, 3-ジ (p-トリル) アリル亜リン酸ジエチルエステル (5b, R¹=R²=4-Me, R=Et) の合成

実施例1 (3) 3, 3-ジフェニルアリル亜リン酸ジエチルエステル (5) R¹=R²=H, R=Et) の合成と同様にして3, 3-ジ (p-トリル) アリルクロリド (8b) 35.0g (0.1365モル) とトリエチルホスファイト68g (0.409モル) とから反応させ、蒸留残渣として49.3gを得た。これをヘキサンから再結晶して29.9gの3, 3-ジ (p-トリル) アリル亜リン酸ジエチルエステル (5b, R¹=R²=4-Me, R=Et) を得た。

【0111】 理論収率61.16%

65

m. p. 56. 0°C

このもののスペクトルデータは次のとおりである。

マススペクトル (m/e) ; 358 (M⁺), 314, 221, 129¹H-NMRスペクトル (400MHz, δ; ppm in CDCl₃) ; 1. 30 (6H, t, J=7. 1Hz), 2. 32 (3H, s), 2. 39 (3H, s), 2. 71 (2H, dd, J=7. 9Hz, J=22. 4Hz), 4. 07 (4H, q, J=7. 1Hz, J=8. 1Hz), 6. 05 (1H, dd, J=7. 9Hz, J=15. 2Hz), 7. 06-7. 19 (8H, m)

【0112】(4) 4, 4', 4''-トリス[4'''-ジ(p-トリル)-1''', 3'''-ブタジエニル]トリフェニルアミンの合成
 4, 4', 4''-トリホルミルトリフェニルアミン(4a) 0. 4g (1. 2ミリモル)、3, 3-ジ(p-トリル)アリル亜リン酸ジエチルエステル(5b, R¹=R²=4-Me, R=Et) 1. 96g (5. 5ミリモル)、DMF 12ml、カリウム-tert-ブトキシド 1. 22g (10. 9ミリモル)を実施例1の(5)と同様に反応させ、後処理を行ったところ、0. 69gの4, 4', 4''-トリス[4'''-ジ(p-トリル)-1''', 3'''-ブタジエニル]トリフェニルアミンが得られた。

【0113】収率60. 3%

m. p. 155~156°C

マススペクトル (m/e) ; 942, 722, 632, 307, 279, 229, 202

¹H-NMRスペクトル (400MHz, δ; ppm in CDCl₃) ; 2. 35 (s, 9H), 2. 40 (s, 9H), 6. 59-6. 67 (m, 3H), 6. 76-6. 83 (m, 6H), 6. 93 (d, J=8. 6Hz, 6H), 7. 09 (d, J=8. 3Hz, 6H), 7. 12-7. 30 (m, 24H)

このほかにマイナーピークとして6. 20-6. 38 (m)が観測された。

【0114】実施例3

4, 4'-ビス(4''', 4'''-ジフェニル-1''', 3'''-ブタジエニル)-4''- [4''', 4'''-ジ(p-トリル)-1''', 3'''-ブタジエニル]トリフェニルアミン(例示化合物5, m=n=1, R¹=R²=R⁵=R⁶=H, R³=R⁴=4-Me)の合成

【0115】(1) 4, 4'-ビス(4''', 4'''-ジフェニル-1''', 3'''-ブタジエニル)-4''-ホルミルトリフェニルアミン(12a)の合成

4, 4', 4''-トリホルミルトリフェニルアミン(4a) 2. 0g (6. 1ミリモル)、3, 3-ジフェ

66

ニルアリル亜リン酸ジエチルエステル(5b, R¹=R²=H, R=Et) 4. 0g (12. 1ミリモル)を15mlのDMFに溶かし、1. 5g (13. 4ミリモル)のカリウム-tert-ブトキシドを徐々に加えた。室温で1晩攪拌した後、水100ml中に注いだ。混合物をトルエンで2回抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液;ベンゼン)で精製すると、1. 24gの油状物が得られた。このものをアセトニトリルと酢酸エチルからなる混合溶媒で結晶化させることにより、1. 03gの4, 4'-ビス(4''', 4'''-ジフェニル-1''', 3'''-ブタジエニル)-4''-ホルミルトリフェニルアミン(12a)が得られた。

【0116】収率24. 9%

m. p. 179~181°C

このもののスペクトルデータは次のとおりである。

マススペクトル (m/e) ; 681 (M⁺), 505, 203¹H-NMRスペクトル (400MHz, δ; ppm in CDCl₃) ; 6. 69 (d, J=14. 1Hz, 2H), 6. 85 (dd, J=27. 1Hz, J=10. 9Hz, 2H), 6. 87 (d, J=3. 1Hz, 2H), 6. 99-7. 06 (m, 6H), 7. 21-7. 44 (m, 24H), 7. 66 (d, J=8. 8Hz, 2H), 9. 82 (s, 1)

【0117】(2) 4, 4'-ビス(4''', 4'''-ジフェニル-1''', 3'''-ブタジエニル)-4''- [4''', 4'''-ジ(p-トリル)-1''', 3'''-ブタジエニル]トリフェニルアミンの合成

4, 4'-ビス(4''', 4'''-ジフェニル-1''', 3'''-ブタジエニル)-4''-ホルミルトリフェニルアミン(12a) 1. 4g (2. 1ミリモル)、3, 3-ジ(p-トリル)アリル亜リン酸ジエチルエステル((5) R¹=R²=4-Me, R=Et) 885mg (2. 5ミリモル)を10mlのDMFに溶かし、カリウム-tert-ブトキシド 280mg (2. 5ミリモル)を徐々に加え、1晩反応させた。実施例1の(5)と同様の後処理を行い、1. 11gの4, 4'-ビス(4''', 4'''-ジフェニル-1''', 3'''-ブタジエニル)-4''- [4''', 4'''-ジ(p-トリル)-1''', 3'''-ブタジエニル]トリフェニルアミンを得た。

【0118】収率61. 1%

m. p. 133~135°C

このもののスペクトルデータは次のとおりである。

マススペクトル (m/e) ; 885 (M⁺), 44¹H-NMRスペクトル (400MHz, CDCl₃),

67

δ ppm); 2.35 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 6.59-6.70 (m, 3H), 6.73-6.83 (m, 4H), 6.87 (d, $J=10.8$ Hz, 2H), 6.90-7.00 (m, 6H), 7.09 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.12-7.43 (m, 32H)

このほかにマイナーピークとして6.20-6.35 (m) が観測された。

【0119】実施例4

4, 4'-ビス(4''', 4'''-ジフェニル-1''', 3'''-ブタジエニル)-4'-トリフェニルアミン(例示化合物21, $m=1$, $n=0$, $R^1=R^2=R^5=R^6=H$, $R^3=R^4=H$)の合成

【0120】4, 4'-ビス(4''', 4'''-ジフェニル-1''', 3'''-ブタジエニル)-4'-ホルミルトリフェニルアミン(12a) 1.77g (2.6ミリモル)、ジフェニルメチル亜磷酸ジエチル((5'') $R^3=R^4=H$, $R=Et$) 1.0g (3.3ミリモル)、カリウム-tert-ブトキシド 400mg (3.6ミリモル)、DMF 10mlを実施例1(5)と同様の操作を行い、2.01gの4, 4'-ビス(4''', 4'''-ジフェニル-1''', 3'''-ブタジエニル)-4'-トリフェニルアミンを得た。

【0121】収率92.9%

m. p. 127~128°C

マススペクトル (m/e); 832 (M^+), 831, 667

1H -NMRスペクトル (400MHz, $CDCl_3$, δ ppm); 6.65 (d, $J=15.0$ Hz, 2H), 6.72-6.95 (m, 13H), 7.12-7.43 (m, 34H)

【0122】実施例5

4, 4'-ビス(2''', 2'''-ジフェニルビニル)-4'-トリフェニルアミン(例示化合物41, $m=n=0$, $R^1=R^2=R^5=R^6=R^3=R^4=H$)の合成

【0123】(1) 4, 4'-ビス(2''', 2'''-ジフェニルビニル)-4'-ホルミルトリフェニルアミン(13a)の合成

4, 4', 4'-トリホルミルトリフェニルアミン(4a) 2.0g (6.1ミリモル)、ジフェニルメチル亜磷酸ジエチル((5'') $R^3=R^4=H$, $R=Et$) 3.7g (12.2ミリモル)、カリウム-tert-ブトキシド 1.4g (12.5ミリモル)、DMF 20mlを実施例3(1)と同様に処理して728mgの粗13aを得た。酢酸エチルより結晶化することによ

68

り558mgの4, 4'-ビス(2''', 2'''-ジフェニルビニル)-4'-ホルミルトリフェニルアミン(13a)を得た。

【0124】収率14.5%

m. p. 159~161°C

マススペクトル (m/e); 629 (M^+), 315, 179

1H -NMRスペクトル (400MHz, $CDCl_3$, δ ppm); 6.84 (d, $J=8.7$ Hz, 4H), 6.90-6.97 (m, 6H), 6.98 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.20-7.38 (m, 20H), 7.64 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 9.79 (s, 1H)

【0125】(2) 4, 4'-ビス(2''', 2'''-ジフェニルビニル)-4'-トリフェニルアミン(13a)の合成

4, 4'-ビス(2''', 2'''-ジフェニルビニル)-4'-ホルミルトリフェニルアミン(13a) 1.53g (2.4ミリモル)、3, 3'-ジフェニルアリル亜磷酸ジエチルエステル((5) $R^1=R^2=H$, $R=Et$) 963mg (2.9ミリモル)、カリウム-tert-ブトキシド 350mg (3.1ミリモル)、DMF 10mlを実施例1(5)と同様に処理して、1.66gの4, 4'-ビス(2''', 2'''-ジフェニルビニル)-4'-トリフェニルアミンを得た。

【0126】収率84.7%

m. p. 140~142°C

マススペクトル (m/e); 805, 629, 268

1H -NMRスペクトル (400MHz, $CDCl_3$, δ ppm); 6.64 (d, $J=15.0$ Hz, 1H), 6.73-6.81 (m, 5H), 6.82-6.93 (m, 10H), 7.12-7.19 (m, 5H), 7.20-7.43 (m, 26H)

このほかにマイナーピークとして6.23 (t, $J=11.6$ Hz), 6.35 (d, $J=11.6$ Hz) が観測された。

【0127】実施例6

4, 4'-ビス(2''', 2'''-ジフェニルビニル)-4'-トリフェニルアミン(13a)の合成

【0128】4, 4'-ビス(2''', 2'''-ジフェニルビニル)-4'-ホルミルトリフェニルアミン(13a) 1.58g (2.5ミリモル)、3, 3-

ジ (p-トリル) アリル亜リン酸ジエチルエステル (5) $R^1 = R^2 = 4\text{-Me}$, $R = Et$) 1.0 g (2.8ミリモル)、カリウム-tert-ブトキシド 340 mg (3.0ミリモル)、DMF 10 ml を実施例 1 (5) と同様に処理して、1.72 g の 4, 4'-ビス (2'', 2'''-ジフェニルビニル) - 4'' - [4''', 4''''-ジ (p-トリル) - 1''', 3''''-ブタジエニル] - トリフェニルアミンを得た。

【0129】収率 82.2%

m. p. 131~133°C

マススペクトル (m/e); 834 (M^+), 833, 629, 416, 179

1H -NMR スペクトル (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm); 2.35 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 6.58-6.65 (m, 1H), 6.75-6.92 (m, 13H), 7.08-7.37 (m, 3*

* 1H)

【0130】合成例 1

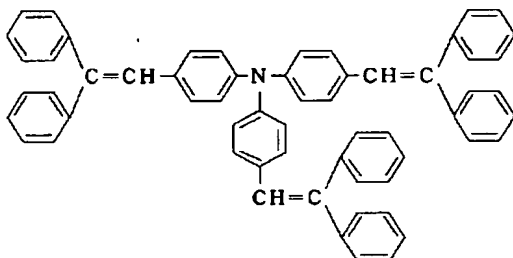
4, 4', 4''-トリス (2'', 2'''-ジフェニルビニル) - トリフェニルアミン (比較化合物 1) の合成

4, 4', 4''-トリホルミルトリフェニルアミン (4a) 622 mg (1.89ミリモル)、ジフェニルメチル亜リン酸ジエチルエステル (5'') $R^3 = R^4 = H$, $R = Et$) 1.9 g (6.25ミリモル)、DMF 10 ml、カリウム-tert-ブトキシド 1.0 g (8.9ミリモル) を実施例 1 の 5 と同様に反応させ、後処理を行ったところ、0.80 g の 4, 4', 4''-トリス (2'', 2'''-ジフェニルビニル) - トリフェニルアミンが得られた。

収率 54.2%

m. p. 196~197°C

【化 49】



比較化合物 1

【0131】合成例 2

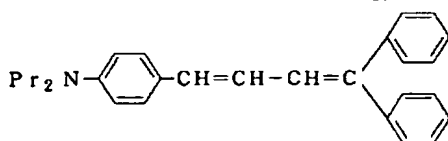
1, 1-ジフェニル-4- (p-ジ- n-プロピルアミノフェニル) - 1, 3-ブタジエン (比較化合物 2) の合成

p-ジ- n-プロピルアミノベンズアルデヒド 2.05 g (10.0ミリモル)、3, 3-ジフェニルアリル亜リン酸ジエチルエステル (5), $R^1 = R^2 = H$, $R = \text{※}$

※ Et) 3.6 g (10.9ミリモル)、カリウム-tert-ブトキシド 1.3 g (11.6ミリモル)、DMF 15 ml を実施例 1 (5) と同様に処理して 2.35 g の 1, 1-ジフェニル-4- (p-ジ- n-プロピルアミノフェニル) - 1, 3-ブタジエンを得た。

収率 73.8%, m. p. 94.5~95.2°C

【化 50】



比較化合物 2

【0132】前記一般式 (4) で表される各種の 4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミン誘導体及び 4, 4', 4''-トリホルミルトリフェニルアミン誘導体を以下の方法に従って製造した。なお、実施例 7~実施例 10 と比較例 1 は 4-メチルトリフェニルアミンのヴィールスマイヤー反応における生成物の定量を高速液体クロマトグラフィーで行うために内部標準物質として p-ターフェニルを用いて反応を行った。

【0133】実施例 7

4-メチルトリフェニルアミンの塩化亜鉛存在下のヴィールスマイヤー反応: 300 ml の反応フラスコに窒素気流中 4-メチルトリフェニルアミン 5.18 g (20.0 mmol) と N, N-ジメチルホルムアミド 5.

40

50

85 g (80 mmol) 及びトルエン溶液 35 g を仕込み、三塩化ホスホリル 12.27 g (80.0 mmol) を滴下した。なお、内標として p-ターフェニル 0.461 g (2.0 mmol) を加えた。滴下終了 2 時間後、塩化亜鉛 2.73 g (20.0 mmol) を加えた。90°C で 30 時間撹拌を行った後、水 100 g を冷却しながら滴下した。さらにトルエン 100 g を加え、炭酸ナトリウムを徐々に加え、アルカリ性になるまで加えた。60°C で 3 時間加熱した後、トルエンで抽出した。水洗、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して、固形物を得た。なお、原料である 4-メチルトリフェニルアミンは完全に消失していた。p-ターフェニルを内部標準物質として高速液体ク

ロマトグラフィーの生成物の定量を行った。結果を表12に示した。

【0134】実施例8

4-メチルトリフェニルアミンの臭化亜鉛存在下のヴィールスマイヤー反応：実施例7の塩化亜鉛の代わりに臭化亜鉛を4.50g (20.0mmol) 用いた以外は、実施例7と同様に反応して、高速液体クロマトグラフィーで生成物の定量を行った。結果を表12に示した。

【0135】実施例9

4-メチルトリフェニルアミンの三ブツ化ホウ素ジエチルエーテル錯体存在下のヴィールスマイヤー反応：実施例7の塩化亜鉛の代わりに三ブツ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を2.84g (20.0mmol) 用いた以外は、実施例7と同様に反応して、高速液体クロマトグラフィーで生成物の定量を行った。結果を表12に示し *

表 12

	ルイス酸又はプロトン酸	4-メチル-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミン(A ₁) (%)	4-メチル-4'-ホルミルトリフェニルアミン(A ₂) (%)	A ₁ / (A ₁ + A ₂) %
実施例7	ZnCl ₂	84.9	1.5	98.3
実施例8	ZnBr ₂	68.0	3.3	95.4
実施例9	BF ₃ (OEt ₂) ₂	50.7	23.7	68.1
実施例10	HCl	72.0	0	100
比較例1	なし	24.7	70.2	26.0

【0139】表12から明らかなように、ルイス酸、プロトン酸共存下でヴィールスマイヤー反応を行うことにより4-メチル-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミン(A)の収率が著しく向上することがわかる。

【0140】実施例11

4-メチル-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミンの合成：窒素気流下5リットル反応フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド488.1 (6.68mol)、トルエン1200gを加え、オキシ塩化リン930.8g (6.07mol)を5から10℃、2時間で滴下した。同温度で1時間かき混ぜた後、4-メチルトリフェニルアミン400g (1.52mol)とトルエン800gの混合液を10℃から室温、1時間で滴下した。滴下終了後、無水塩化亜鉛206.85g (1.52mol)を加え、80~81℃、30時間反応(HPLCでモノホルミル体1%以下を確認)した。約40℃に冷却後、冷水8リットル中に注加した。ソーダ灰1500gで中和後、55~60℃、1時間攪拌抽出した。セライトろ過後、ろ液を分液、水洗(8リットル×2回、pH7)した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮し、残渣

*た。

【0136】実施例10

4-メチルトリフェニルアミンの塩化水素存在下のヴィールスマイヤー反応：実施例7の塩化亜鉛の代わりに塩化水素ガスを約20ml/min、60時間吹き込んだ以外は、実施例7と同様に反応して、高速液体クロマトグラフィーで生成物の定量を行った。結果を表12に示した。

【0137】比較例1

10 4-メチルトリフェニルアミンの無触媒下でのヴィールスマイヤー反応：実施例1においてルイス酸を加えずに反応を行ったこと以外は、実施例1と同様に反応して、高速液体クロマトグラフィーで生成物の定量を行った。結果を表12に示した。

【0138】

【表12】

520.8gを得た。これをイソプロパノール/トルエン=9/1(wt)で再結晶し、4-メチル-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミンを413.6g得た。m. p. 153~153.5℃。理論収率85.7%。

【0141】実施例12

4-エチル-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミンの合成：300mlの反応フラスコに窒素気流中トルエン50mlと塩化亜鉛2.5g (18.3mmol)、4-エチルトリフェニルアミン5.0g (18.3mmol)及びN,N-ジメチルホルムアミド5.66g (77.5mmol)を秤取り、三塩化ホスホリル11.5g (75.0mmol)を徐々に滴下した。滴下終了後、90℃で30時間攪拌を行った後、水100gを冷却しながら滴下した。さらにトルエン100gを加え、炭酸ナトリウムを徐々に加え、アルカリになるまで加えた。60℃で3時間加熱した後、トルエンで抽出した。水洗、飽和食塩水で洗浄した後、MgSO₄で乾燥、溶媒留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液トルエン/酢酸エチル=10/

73

1) にて分離すると、0.97 g (17.6%) の4-エチル-4'-ホルミルトリフェニルアミンと4.93 g (81.8%) の4-エチル-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミンが得られた。得られた4-エチル-4'-ホルミルトリフェニルアミンをメタノールから結晶化させると0.72 g (13.1%) となった。結果を表13に示す。生成物の物性は以下のとおりである。

【0142】4-エチル-4'-ホルミルトリフェニルアミン

m. p. 81.82℃

マススペクトル; 301 (M⁺), 286.

¹H-NMRスペクトル (400 MHz, CDCl₃, δ ppm); 1.23 (t, J=7.6 Hz, 3H), 2.65 (q, J=7.6 Hz, 2H), 6.98 (d, J=8.8 Hz, 2H), 7.09 (d, J=8.5 Hz, 2H), 7.13~7.20 (m, 5H), 7.30~7.36 (m, 2H), 7.65 (d, J=8.9 Hz, 2H), 9.80 (s, 1H) 4-エチル-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミン

m. p. 103~104℃

マススペクトル; 329, 314, 167, 105

¹H-NMRスペクトル (400 MHz, CDCl₃, δ ppm); 1.28 (t, J=7.6 Hz, 3H), 2.70 (q, J=7.6 Hz, 2H), 7.08 (d, J=8.4 Hz, 2H), 7.17 (d, J=8.7 Hz, 4H), 7.23 (d, J=8.4 Hz, 2H), 7.76 (d, J=8.7 Hz, 4H), 9.90 (s, 2H)

【0143】比較例2

塩化亜鉛を加えずに実施例12と同様の操作を行った。結果を表13に示す。

【0144】実施例13

2-メチル-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミンの合成: 2-メチルトリフェニルアミン5 g (19.3 mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド6.14 g (84.0 mmol)、オキシ塩化リン12.5 g (81.5 mmol)、塩化亜鉛2.7 g (19.8 mmol)、トルエン100 mlを実施例12と同様に反応、後処理、単離操作を行った。結果を表13に示す。生成物の物性は以下のとおりである。

2-メチル-4'-ホルミルトリフェニルアミン

m. p.

マススペクトル; 287 (M⁺), 180, 167

¹H-NMRスペクトル (400 MHz, CDCl₃, δ ppm); 2.05 (s, 3H), 6.88 (q, J=8.7 Hz, 2H), 7.07~7.17 (m, 4H), 7.21~7.26 (m, 2H), 7.26~7.33 (m, 3H), 7.67 (d, J=8.9 Hz

74

z, 2H), 9.79 (s, 1H)

2-メチル-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミン

m. p. 121~122℃

マススペクトル; 315 (M⁺), 286, 271, 256, 243, 210, 180, 167.

¹H-NMRスペクトル (400 MHz, CDCl₃, δ ppm); 2.03 (s, 3H), 7.12 (d, J=8.6 Hz, 4H), 7.12~7.17 (m, 1H), 7.28~7.36 (m, 3H), 7.77 (d, J=8.8 Hz, 4H), 9.88 (s, 2H).

【0145】比較例3

塩化亜鉛を加えずに実施例13と同様の操作を行った。結果を表13に示す。

【0146】実施例14

4-メトキシ-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミンの合成: 4-メトキシトリフェニルアミン5 g (18.16 mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド5.66 g (77.5 mmol)、オキシ塩化リン11.5 g (75.0 mmol)、塩化亜鉛2.5 g (18.3 mmol)、トルエン100 mlを実施例12と同様に反応、後処理、単離操作を行った。結果を表13に示す。生成物の物性は以下のとおりである。

4-メトキシ-4'-ホルミルトリフェニルアミン

m. p. 73~74℃

マススペクトル; 315 (M⁺), 288, 230, 129

¹H-NMRスペクトル (400 MHz, CDCl₃, δ ppm); 3.80 (s, 3H), 6.89 (d, J=9.0 Hz, 2H), 6.94 (d, J=8.7 Hz, 2H), 7.12 (d, J=9.1 Hz, 2H), 7.16 (m, 3H), 7.32 (m, 2H), 7.64 (d, J=8.9 Hz, 2H), 9.78 (s, 1H)

4-メトキシ-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミン

m. p.; 113~114℃

マススペクトル (m/e); 331 (M⁺), 316, 259, 230

¹H-NMRスペクトル (400 MHz, δ; ppm in CDCl₃); 3.85 (3H, s), 6.94 (2H, d, J=9.0 Hz), 7.12 (2H, d, J=9.0 Hz), 7.17 (4H, d, J=8.7 Hz), 7.56 (4H, d, J=8.7 Hz), 9.88 (2H, s)

【0147】比較例4

塩化亜鉛を加えずに実施例14と同様の操作を行った。結果を表13に示す。

【0148】

【表13】

表 13

	4-エチル-4', 4'-ジホルミルト リフェニルアミン (B ₁) 収率 (%)	4-エチル-4'- ホルミルトリフェ ニルアミン(B ₂) 収率 (%)	B ₁ /(B ₁ +B ₂)%
実施例12	81.3	17.6	82.2
比較例2	41.3	46.4	47.1
	2-メチル-4', 4'-ジホルミルト リフェニルアミン (C ₁) 収率 (%)	2-メチル-4'- ホルミルトリフェ ニルアミン(C ₂) 収率 (%)	C ₁ /(C ₁ +C ₂)%
実施例13	87.1	5.0	94.6
比較例3	48.5	42.4	53.4
	4-メトキシ-4', 4'-ジホルミルト リフェニルアミン (D ₁) 収率 (%)	4-メトキシ-4'- ホルミルトリフェ ニルアミン(D ₂) 収率 (%)	D ₁ /(D ₁ +D ₂)%
実施例14	91.4	0	100
比較例4	52.8	29.4	64.2

表13から明らかなように、ルイス酸共存下でヴィールスマイヤー反応を行うことによりジホルミルトリフェニルアミンの収率が著しく向上することがわかる。

【0149】実施例15

4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミンと4, 4', 4'-トリホルミルトリフェニルアミンの合成：2リットルの反応フラスコに窒素気流中トリフェニルアミン150g (0.61mol) とN, N-ジメチルホルムアミド268g (3.67mol) 及びトルエン溶液500gを仕込み、三塩化ホスホリル562.5g (3.67mol) を滴下した。滴下終了2時間後、塩化亜鉛166.7g (1.22mol) を加えた。80℃で2日攪拌を行った。放冷後、水500gを冷却しながら滴下した。さらにトルエン100gを加え、炭酸ナトリウム1314.59gを徐々にアルカリ性になるまで加えた。60℃で3時間加熱した後、トルエンで抽出した。水洗、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して、固形物185.6gを得た。イソプロパノール/トルエン(4/1wt)混合溶媒で再結晶を行ったところジホルミル体とトリホルミル体の混合物164.6gを得た。粗生成物165.10g中134.95gをシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液：トルエン/酢エチ=8.3)で精製分離後、再結晶(溶媒イソプロパノール/トルエン=1.5/1wt)を行ったところ、4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミンが122.6g得られた。m. p. 148~149℃、収率67.4%。また、4, 4', 4'-トリホルミルトリフェニルアミンが15.09g、収率7.5%で得られた。

m. p. 247~248℃

【0150】比較例5

1リットル反応フラスコにN, N-ジメチルホルムアミド44.74g (0.612mol)、ジクロロエタン200mlを仕込み、5~10℃、30分でオキシ塩化リン93.82g (0.612mol)を滴下した。その後トリフェニルミン50g (0.204mol)を200mlのジクロロエタンに溶解した溶液を室温下、30分で加えた。室温で12時間、さらに還流下24時間攪拌した。冷却後、N, N-ジメチルホルムアミド44.74g (0.612mol)、オキシ塩化リン93.82g (0.612mol)をさらに加え、還流攪拌を24時間行った。この操作をさらに3回繰り返した後、氷水4リットル中に注入し、トルエン1リットルを加えて、炭酸ソーダで中和した。65℃で1時間攪拌し、分液、水洗、乾燥、濃縮して56.6gを得た。イソプロピルアルコールから2回再結晶して4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミン24.3g(理論収率39.5%)を得た。

【0151】比較例6

3リットルの反応フラスコに110.52g (1.51mol)のN, N-ジメチルホルムアミドとの757mlの1, 2-ジクロロエタンを仕込み、0から5℃で231.84g (1.51mol)のオキシ塩化リンを1時間かけ滴下した。その後、1時間室温で攪拌し、トリフェニルアミン126.17g (0.504mol)の1, 2-ジクロロエタン溶液(505ml)を0から5℃で1時間かけて滴下した。次いで、室温で1時間、還流下26時間反応した。冷却後、N, N-ジメチルホルムアミド110.52g (1.5mol)、オキシ塩化リン231.84g (1.51mol)を加え、還流下攪拌を26時間行った。この操作をさらに3回繰り返した後、混合物を氷水10リットル中に注ぎ、炭酸ソーダ1823g

77

で中和した。この溶液を50~60℃で1時間攪拌し、クロロホルムを加えて分液した。有機層を2回水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液；ベンゼン／酢酸エチル=9／1）で精製すると1.3gの結晶が得られた。アセトニトリルと酢酸エチルからなる混合溶媒から再結晶させると0.52gの4, 4', 4''-トリホルミルトリフェニルアミンが得られた。

収率0.5%

【0152】実施例15と比較例5、6からわかるように、ルイス酸共存下でヴィールスマイヤー反応を行うことにより収率良く4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミンと4, 4', 4''-トリホルミルトリフェニルアミンの合成が出来る。

【0153】実施例16

4-プロモ-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミンの合成：4-プロモトリフェニルアミン10.0g (30.4mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド9.79g (133.9mmol)、オキシ塩化リン18.67g (121.8mmol)、塩化亜鉛4.15g (30.4mmol)、トルエン100mlを実施例12と同様に反応、後処理、単離操作を行った。結果を表14に示す。生成物の物性は以下のとおりである。

4-プロモ-4'-ホルミルトリフェニルアミン

m. p. 119~120℃

マススペクトル (m/e) ; 353, 351, 322, 271, 243, 167, 141, 115

¹H-NMRスペクトル (400MHz, δ; ppm in CDCl₃) ; 7.03 (m, 4H), 7.12~7.21 (m, 3H), 7.35 (m, 2H), 7.43 (d, J=8.9Hz, 2H), 7.69 (d, J=8.9Hz, 2H), 9.84 (s, 1H)

4-プロモ-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミン

m. p. 201.5~202.5℃

マススペクトル (m/e) ; 381, 379, 271, 241, 167

¹H-NMRスペクトル (400MHz, δ; ppm in CDCl₃) ; 7.05 (d, J=8.8Hz, 2H), 7.18 (d, J=8.7Hz, 4H), 7.540

78

1 (d, J=8.9Hz, 2H), 7.78 (d, J=8.8Hz, 4H), 9.90 (s, 2H)

【0154】比較例7

塩化亜鉛を加えずに実施例16と同様の操作を行った。結果を表14に示す。

【0155】実施例17

4-トリフル-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミンの合成：4-トリフルトリフェニルアミン10.0g (29.5mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド9.47g (129.6mmol)、オキシ塩化リン18.06g (117.8mmol)、塩化亜鉛4.02g (29.5mmol)、トルエン100mlを実施例13と同様に反応、後処理、単離操作を行った。結果を表14に示す。生成物の物性は以下のとおりである。

4-トリフル-4'-ホルミルトリフェニルアミン

マススペクトル ; 363, 334, 243, 167, 149

¹H-NMRスペクトル (400MHz, CDCl₃, δ ppm) ; 2.39 (s, 3H), 7.07 (d, J=8.7Hz, 2H), 7.16~7.27 (m, 7H), 7.36 (m, 2H), 7.48 (d, J=8.2Hz, 2H), 7.54 (d, J=8.7Hz, 2H), 7.69 (d, J=8.9Hz, 2H), 9.81 (s, 1H)

4-トリフル-4'-4''-ジホルミルトリフェニルアミン

m. p. 197~198℃

マススペクトル (m/e) ;

¹H-NMRスペクトル (400MHz, δ; ppm in CDCl₃) ; 2.42 (s, 3H), 7.19~7.28 (m, 8H), 7.49 (d, J=8.2Hz, 2H), 7.59 (d, J=8.7Hz, 2H), 7.79 (d, J=8.8Hz, 4H), 9.90 (s, 2H)

【0156】比較例8

塩化亜鉛を加えずに実施例17と同様の操作を行った。結果を表14に示す。

【0157】

【表14】

表 14

	4-プロモ-4', 4''-ジホルミルト リフェニルアミン (E ₁) 収率 (%)	4-プロモ-4'- ホルミルトリフェ ニルアミン(E ₂) 収率 (%)	E ₁ /(E ₁ + E ₂)%
実施例16	72.1	21.9	76.1
比較例7	26.8	64.5	29.4
	4-p-トリス-4' , 4''-ジホルミルト リフェニルアミン (F ₁) 収率 (%)	4-p-トリス-4'- ホルミルトリフェ ニルアミン(F ₂) 収率 (%)	F ₁ /(F ₁ + F ₂)%
実施例17	80.0	17.9	81.7
比較例8	38.4	52.1	42.4

【0158】実施例18

例示化合物1と例示化合物(2)-57 混合物の合成
(1) 4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミンと4, 4', 4''-トリホルミルトリフェニルアミン混合物の合成

2リットルの反応フラスコに窒素気流下、100.0g (0.41モル)のトリフェニルアミン、214.5g (2.93モル)のN, N-ジメチルホルムアミド、及び500gのトルエンを秤取り、24~53℃、30分で375g (2.45モル)のオキシ塩化リンを徐々に滴下した。続いて、111.1g (0.82モル)の塩化亜鉛を加え、80℃、57時間攪拌した。混合物を氷水2リットル中に注ぎ、トルエン500gを加えた。炭酸ナトリウム721.7gを徐々に加え、溶液をpH 11にした。60℃で30分攪拌抽出し、分液後、トルエン層を水洗(3回)した。トルエン層を乾燥(Na₂SO₄)、濃縮すると133.9gの固形物が得られた。このものを240gのトルエンと536gの2-プロパノールからなる混合溶媒で再結晶させると111.6gの結晶が得られた。このものは、¹H-NMRより4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミンと4, 4', 4''-トリホルミルトリフェニルアミンの混合物であり、その比率は74.4モル%、25.6モル%であった。

融点141~143℃、184~192℃

【0159】(2) 例示化合物1と例示化合物(2)-57 混合物の合成

1リットルの反応フラスコに(1)で合成した4, 4'-ジホルミルトリフェニルアミンと4, 4', 4''-トリホルミルトリフェニルアミンの混合物(モル比74.4:25.6)50g、3, 3-ジフェニルアリル亜リン酸ジエチル145.4g (0.44モル)、N, N-ジメチルホルムアミド250mlを仕込み、59g (0.526モル)のカリウム-t-ブトキシドを徐々に加えた。50℃で8時間反応した後、混合物を水2.5リットル中に注いだ。析出物を減圧ろ過により取り出し、730gのトルエンで溶解させた後、水洗(2回)

した。トルエンを濃縮し、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液;トルエン)で精製すると127.6gの結晶が得られた。このものをトルエンとヘプタンからなる混合溶媒から再結晶させると77.2gの例示化合物1と例示化合物(2)-57混合物が得られた。高速液体クロマトグラフィーの分析により、このもののモル比率は71.4:28.6であった。

融点123~125℃

【0160】応用例1~3

クロルジアンブルー(CDB)1部とポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学株式会社製ユーピロンE-2000)1部をジクロロエタン30部を溶剤としてボールミルで5時間混練した。得られた顔料分散液をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上にワイヤーバーを用いて塗布し、45℃で3時間乾燥して約1μmの厚さに電荷担体発生層を作った。さらに例示化合物1、21、41をそれぞれ1部、ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製ポリカーボネートZ)1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷担体発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ感光体1~3を作製した。

【0161】このようにして得られた電子写真感光体の電子写真特性を静電記録試験装置SP-428型 Electrostatic Paper Analyzer (川口電機製作所製)を用いてスタティック方式により測定した。即ち、感光体を-6kVのコロナ放電を5秒間行って帯電せしめ、表面電位V₀(単位は-V)を測定し、これを暗所で5秒間保持した後、タングステンランプにより照度5ワックスの光を照射し、表面電位を半分に減衰させるに必要な露光量即ち半減電光量E_{1/2}(ルックス・秒)、及び照度5ルックスの光を10秒間照射後の表面残留電位V_{R10}(-V)を求めた。この結果を表15に示した。

【0162】応用比較例1

例示化合物1、21、41の代りに、比較化合物1を用いた以外は応用例1~3と同様にして感光体4を作製し、電子写真特性を測定した。結果を表15に示した。

81

ここで、表面残留電位 V_{R10} が高い値を示すということは、画像濃度の低下あるいは字よごれの原因となるため、 V_{R10} は小さいほど良く、例示化合物 1, 21, 41 を用いた場合は、表面残留電位 V_{R10} がそれぞれ 0, 8, 6 であるのに対し、比較化合物 1 を用いた場合は、 V_{R10} が 102 もあり、明らかに本発明化合物が優れていることがわかる。

【0163】応用例 4~9

ポリエステルフィルム上に蒸着したアルミニウム薄膜上に、オキシチタニウムフタロシアニン (TiOPc) を 10^{-6} torr で約 $0.8 \mu\text{m}$ の厚さに真空蒸着し、電荷担体発生層を形成した。さらに例示化合物 1, 2, 5, 21, 41, 45 をそれぞれ 1 部、ポリカーボネート樹脂 (三菱瓦斯化学 (株) 製ポリカーボネート Z) 1 部をジクロロエタン 8 部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷担体発生層上に塗布し、 80°C で 3 時間乾燥させ感光体 5~10 を作製した。応用例 1~3 と同様に電写真特性を測定した。結果を表 15 に示した。

【0164】応用比較例 2

応用例 4~9 において使用した例示化合物 1, 2, 5, 21, 41, 45 の代りに、比較化合物 2 を用いた以外は応用例 4~9 と同様にして感光体 11 を作製し、電写真特性を測定した。結果を表 15 に示した。例示化合物 1, 2, 5, 21, 45 を用いた場合には V_{R10} が 0 であり、例示化合物 41 を用いた場合には、 V_{R10} が 4 であるのに対し、比較化合物 2 を用いた場合には、 V_{R10} が 58 もあり、明らかに本発明化合物が優れていることがわかる。

82

【0165】応用例 10~12

τ 型無金属フタロシアニン ($\tau\text{-H}_2\text{Pc}$) 1 部とブチラール樹脂 (積水化学工業 (株) ポリビニルブチラール BM-1) 1 部をテトラヒドロフラン 30 部を溶剤としてボールミルで 5 時間混練した。得られた顔料分散液をポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上に塗布し、 50°C で 2 時間乾燥して電荷担体発生層を作った。さらに実施例 3, 5, 6 において合成した例示化合物 5, 21, 41 をそれぞれ 1 部、ポリカーボネート樹脂 (三菱瓦斯化学 (株) 製ポリカーボネート Z) 1 部をジクロロエタン 8 部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷担体発生層上に塗布し、 80°C で 2 時間乾燥させ、感光体 12~14 を作製した。このようにして得た感光体の電写真特性を応用例 1~3 と同様にして測定した。この結果を表 16 に示した。

【0166】応用比較例 3

例示化合物 5, 21, 41 の代りに比較化合物 2 を用いた以外は応用例 10~12 と同様にして感光体 15 を作製した。応用例 1~3 と同様にして電写真特性を測定し、結果を表 16 に示した。ここで、表面電位 V_0 が高い値ほどコントラストがはっきりするが、 V_0 が低すぎると感光体として十分な機能が発現できない。本発明の例示化合物 5, 21, 41 を用いた場合には、 V_0 がそれぞれ 826, 1238, 1184 であるのに対し、比較化合物 2 を用いた場合には、 V_0 が 67 であり、明らかに本発明化合物が優れていることがわかる。

【0167】

【表 15】

表 1 5

	感光体 番号	電荷発生材	電荷輸送材	V_0 (-V)	V_{R10} (-V)	$E_{1/2}$ (luxsec)
応用例 1	1	CDB	例示化合物 1	794	0	4.9
応用例 2	2	CDB	例示化合物21	1238	8	8.2
応用例 3	3	CDB	例示化合物41	1280	6	8.1
応用比較 例 1	4	CDB	比較化合物 1	1239	102	4.7
応用例 4	5	TiOPc蒸着	例示化合物 1	454	0	0.6
応用例 5	6	TiOPc蒸着	例示化合物 2	764	0	0.6
応用例 6	7	TiOPc蒸着	例示化合物 5	1186	0	0.7
応用例 7	8	TiOPc蒸着	例示化合物21	1376	0	1.1
応用例 8	9	TiOPc蒸着	例示化合物41	1340	4	1.2
応用例 9	10	TiOPc蒸着	例示化合物45	1220	0	1.2
応用比較 例 2	11	TiOPc蒸着	比較化合物 2	946	58	2.2

【0168】

【表 1 6】

表 16

	感光体 番号	電荷発生材	電荷輸送材	V_0 (-V)	V_{R10} (-V)	$E_{1/2}$ (luxsec)
応用例10	12	$\tau-H_2Pc$	例示化合物5	826	0	1.0
応用例11	13	$\tau-H_2Pc$	例示化合物21	1238	8	1.2
応用例12	14	$\tau-H_2Pc$	例示化合物41	1184	4	1.2
応用 比較例3	15	$\tau-H_2Pc$	比較化合物2	67	5	1.8
応用例13	16	$x-H_2Pc$	例示化合物21	1238	8	1.2
応用例14	17	$x-H_2Pc$	例示化合物41	916	0	1.5
応用例15	18	TiOPc 結晶 性分散	例示化合物5	300	0	0.6
応用例16	19	TiOPc 結晶 性分散	例示化合物21	766	8	0.6
応用例17	20	TiOPc 結晶 性分散	例示化合物41	832	0	0.8
応用 比較例4	21	TiOPc 結晶 性分散	比較化合物2	70	4	12.0

【0169】応用例13～14

x型無金属フタロシアニン ($x-H_2Pc$) 1部とブチラール樹脂 (積水化学工業 (株) ポリビニルブチラール BM-1) 1部をテトラヒドロフラン30部を溶剤として 30
ボールミルで5時間混練した。得られた顔料分散液をポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上に塗布し、50℃で2時間乾燥して電荷担体発生層を作った。さらに例示化合物21、41をそれぞれ1部、ポリカーボネート樹脂 (三菱瓦斯化学 (株) 製ポリカーボネートZ) 1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷担体発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ、感光体16、17を作製した。このようにして得た感光体の電子写真特性を応用例1～3と同様にして測定した。この結果を表16に示した。

【0170】応用例15～17

ブチラール樹脂 (積水化学工業 (株) ポリビニルブチラール BM-1) 1部をテトラヒドロフラン30部を溶解させて得た結着剤樹脂溶液に、特開昭63-20365号公報に従って製造された結晶性オキソチタニウムフタロシアニン (TiOPc 結晶) 1部を加え、ガラスビーズと共に2時間振動ミルを用いて分散させた。この分散液をポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムにアルミニウムを蒸着したシート上にワイヤーバーを用い 50

て塗布、乾燥し、約0.5 μm の電荷担体発生層を作製した。さらに例示化合物5、21、41をそれぞれ1部、ポリカーボネート樹脂 (三菱瓦斯化学 (株) 製ポリカーボネートZ) 1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで上記電荷担体発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ、感光体18～20を作製した。このようにして得た感光体の電子写真特性を応用例1～3と同様にして測定した。この結果を表16に示した。

【0171】応用比較例4

例示化合物5、21、41の代りに比較化合物2を用いた以外は応用例15～17と同様にして感光体21を作製した。応用例1～3と同様にして電子写真特性を測定し、結果を表16に示した。本発明の例示化合物5、21、41を用いた場合には、 V_0 がそれぞれ300、766、832であるのに対し、比較化合物2を用いた場合には、 V_0 が70であり、明らかに本発明化合物が優れていることがわかる。また、半減電光量 $E_{1/2}$ が高い値を示すことは感度が悪いことを示すが、本発明の例示化合物5、21、41を用いた場合には、 $E_{1/2}$ がそれぞれ0.6、0.6、0.8であるのに対し、比較化合物2を用いた場合には、 $E_{1/2}$ が12.0であり、明らかに本発明化合物が優れていることがわかる。

【0172】応用例18～20

ビスアゾ顔料(P) 1部とポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学株式会社製ユーピロンE-2000) 1部をジクロロエタン30部を溶剤としてボールミルで5時間混練した。得られた顔料分散液をポリエチレンテレフタレート(PET) フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上にワイヤーバーを用いて塗布し、45℃で3時間乾燥して約1 μ mの厚さに電荷担体発生層を作った。さらに例示化合物5、21、41をそれぞれ1部、ポリカ*

表 17

	感光体番号	電荷発生材	電荷輸送材	V ₀ (-V)	V _{R10} (-V)	E _{1/2} (luxsec)
応用例18	22	BisAzo(P)	例示化合物5	788	0	4.0
応用例19	23	BisAzo(P)	例示化合物21	1062	4	4.6
応用例20	24	BisAzo(P)	例示化合物41	1180	0	4.0

【0174】 応用例21~24

例示化合物5、21、41、45をそれぞれ1部、ポリカーボネート樹脂1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この溶液をドクターブレードでポリエチレンテレフタレート(PET) フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上に塗布し、80℃で3時間乾燥させた。さらに電荷輸送層上に半透明金電極を蒸着して電荷キャリア移動度を測定した。キャリア移動度の測定は、光源としてパルス半値幅0.9nsec、波長337nmの窒素ガスレーザーを用い、Time-of-flight法(田中聡※

20※明、山口康浩、横山正明：電子写真，29，366(1990)にて行った。25℃、25V/ μ mでの測定結果を表18に示した。

【0175】 応用比較例5

例示化合物5、21、41、45の代りに比較化合物2を用いた以外は応用例21~24と全く同様にしてフィルムを作製し、キャリア移動度を測定した。結果を表18に示した。

【0176】

【表18】

表 18

	電荷輸送材	キャリア移動度 μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
応用例21	例示化合物 5	96.1 $\times 10^{-6}$
応用例22	例示化合物21	83.7 $\times 10^{-6}$
応用例23	例示化合物41	65.9 $\times 10^{-6}$
応用例24	例示化合物45	37.3 $\times 10^{-6}$
応用比較例5	比較化合物2	1.38 $\times 10^{-6}$

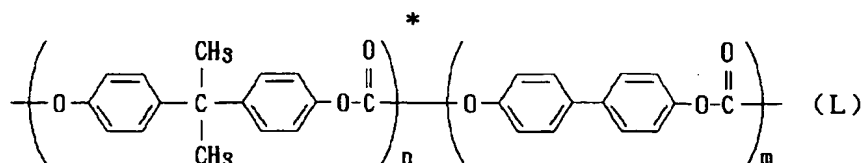
表18から明らかなように本発明化合物は比較化合物に対し、高いキャリア移動度を示している。

【0177】 応用例25、26

応用例4~9と同様にしてオキソチタニウムフタロシニン(TiOPc)を10⁻⁶torrで約0.8 μ mの厚さに真空蒸着した電荷担体発生層を作製した。電荷輸

送材料として例示化合物21、41をそれぞれ1部、及びポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製ポリカーボネートZ)の代わりに下記構造式で示されるビスフェノールA/ビフェニル型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株)製)1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷担体発生

層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ感光体25、26 *【化51】
6を作製した。



ビスフェノールA/ビフェニル型共重合ポリカーボネート樹脂

(n/n+m=0.85)

【0178】感光体25、26について応用例1~3と ※【0179】
同様に、電子写真特性を測定した。結果を表19に 【表19】
示した。 ※

表 19

	感光体 番号	電荷発生材	電荷輸送材	V ₀ (-V)	V ₂₁₀ (-V)	E _{1/2} (luxsec)
応用例25	25	TiOPc蒸着	例示化合物21	1332	0	1.1
応用例26	26	TiOPc蒸着	例示化合物41	1442	0	1.0

【0180】応用例27、28
応用例10~12と同様にしてτ型無金属フタロシアニン(τ-H₂Pc)の電荷担体発生層を形成した。さらに例示化合物21、41をそれぞれ1部、ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製ポリカーボネートZ)の代わりに応用例25、26で用いたビスフェノールA/ビフェニル型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株)製)1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ、感光体27、28を作製した。電荷写真特性を応用例1~3と同様に測定した。この結果を表20に示した。

【0181】応用例29、30
応用例13、14と同様にx型無金属フタロシアニン(x-H₂Pc)電荷担体発生層を形成した。さらに例示化合物21、41をそれぞれ1部、ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製ポリカーボネートZ)の代わりに応用例25、26で用いたビスフェノールA/ビフェニル型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株)製)1部をジクロロエタン8部中で混合溶解し

た。この液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ、感光体29、30を作製した。次いで感光体29~30の電子写真特性を応用例1~3と同様に測定した。この結果を表20に示した。

【0182】応用例31、32
30 応用例15~17と同様に結晶性オキソチタニウムフタロシアニン(TiOPc結晶)を使用した電荷担体発生層を作製した。さらに例示化合物21、41をそれぞれ1部、ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製ポリカーボネートZ)の代わりに応用例25、26で用いたビスフェノールA/ビフェニル型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株)製)1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで上記電荷発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ、感光体31、32を作製した。このようにして得た感光体の電子写真特性を応用例1~3と同様に測定した。この結果を表20に示した。

【0183】

【表20】

表 20

	感光体 番号	電荷発生材	電荷輸送材	V_0 (-V)	V_{R10} (-V)	$E_{1/2}$ (luxsec)
応用例27	27	τ -H ₂ Pc	例示化合物21	1180	0	1.1
応用例28	28	τ -H ₂ Pc	例示化合物41	858	0	1.1
応用例29	29	π -H ₂ Pc	例示化合物21	962	0	1.1
応用例30	30	π -H ₂ Pc	例示化合物41	922	0	1.3
応用例31	31	TiOPc 結晶 性分散	例示化合物21	744	0	0.7
応用例32	32	TiOPc 結晶 性分散	例示化合物41	612	0	0.6

【0184】応用例33、34

応用例18～20と同様にしてビスアゾ顔料(P)を使用した電荷担体発生層を作製した。さらに例示化合物21、41をそれぞれ1部、ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製ポリカーボネートZ)の代わりに応用例25、26で用いたビスフェノールA/ビフェニル型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株)製)1部*

20*をジクロロエタン8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷担体発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ感光体33、34を作製し、この電子写真特性を測定した。結果を表21に示した。

【0185】

【表21】

表 21

	感光体 番号	電荷発生材	電荷輸送材	V_0 (-V)	V_{R10} (-V)	$E_{1/2}$ (luxsec)
応用例33	33	BisAzo(P)	例示化合物21	1144	0	6.5
応用例34	34	BisAzo(P)	例示化合物41	1100	0	5.8

【0186】応用例35、36

応用例21～24において、ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製ポリカーボネートZ)の代わりに応用例25、26で用いたビスフェノールA/ビフェニル型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株)製)1部*を使用した以外は応用例21～24と同様に電荷輸送層を形成し、80℃で3時間乾燥させた。応用例21～

24と同様に電荷キャリア移動度をTime-of-flight法にて行った。電荷キャリア移動度の値は25℃、25V/ μ mでの測定結果を表22に示した。表22から明らかに本発明化合物は、高いキャリア移動度を示している。

【0187】

【表22】

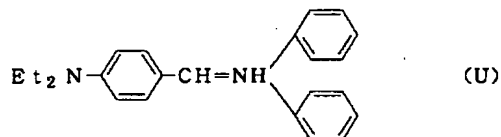
表 22

	電荷輸送材	キャリア移動度 μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
応用例 35	例示化合物 21	122×10^{-6}
応用例 36	例示化合物 41	96.1×10^{-6}

【0188】応用例37

応用例1の例示化合物1を1部用いる代りに、例示化合物41 0.4部と下式(U)で示されるヒドラゾン化合物0.6部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は、応用例1と同様にして感光体35を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表23に示す。

【化52】



【0189】応用例38

応用例10の例示化合物5を1部用いる代りに、例示化合物41 0.4部とヒドラゾン化合物(U) 0.6部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は、応用例10と同様にして感光体36を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表23に示す。

【0190】応用例39

応用例13の例示化合物21を1部用いる代りに、例示化合物41 0.4部とヒドラゾン化合物(U) 0.6部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は、応用例13と同様にして感光体37を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表23に示す。

【0191】応用例40

応用例15の例示化合物5を1部用いる代りに、例示化合物41 0.4部とヒドラゾン化合物(U) 0.6部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は、応用例15と同様にして感光体38を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表23に示す。

【0192】応用例41~43

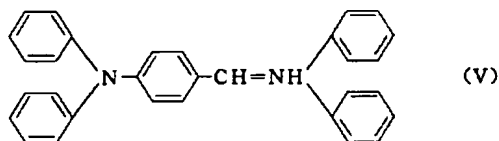
ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製ポリカーボネートZ)の代りに、応用例25で用いたビスフェノールA/ビスフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興製(株)製)を用いた以外は、それぞれ応用例37、38、39と同様の材料を用いて感光体39、40、41をそれぞれ作製し、電子写真特性を評価した。結果を表23に示す。

【0193】応用例44

応用例1の例示化合物1を1部用いる代りに、例示化合物41 0.4部と下式(V)で示されるヒドラゾン化合物0.6部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外

は、応用例1と同様にして感光体42を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表23に示す。

【化53】



【0194】応用例45

応用例10の例示化合物5を1部用いる代りに、例示化合物41 0.4部とヒドラゾン化合物(V) 0.6部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は、応用例10と同様にして感光体43を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表24に示す。

【0195】応用例46

応用例15の例示化合物5を1部用いる代りに、例示化合物41 0.4部とヒドラゾン化合物(V) 0.6部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は、応用例15と同様にして感光体を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表24に示す。

【0196】応用例47

ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製ポリカーボネートZ)の代りに、応用例25で用いたビスフェノールA/ビスフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興製(株)製)を用いた以外は応用例44と同様の材料を用いて感光体45を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表24に示す。

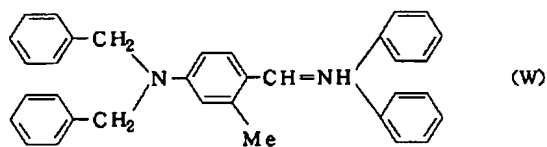
【0197】応用例48

応用例43において混合電荷輸送材料を例示化合物41 0.4部とヒドラゾン化合物(V) 0.6部に代えた以外は同様の材料を用い感光体46を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表24に示す。

【0198】応用例49

応用例1の例示化合物1を1部用いる代りに、例示化合物41 0.4部と下式(W)で示されるヒドラゾン化合物0.6部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は、応用例1と同様にして感光体47を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表25に示す。

【化54】



【0199】応用例50

応用例10の例示化合物5を1部用いる代りに、例示化合物41 0.4部とヒドラゾン化合物(W) 0.6部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は、応用例10と同様にして感光体48を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表25に示す。

【0200】応用例51

応用例13の例示化合物21を1部用いる代りに、例示化合物41 0.4部とヒドラゾン化合物(W) 0.6部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は、応用例13と同様にして感光体49を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表25に示す。

*

表 23

	感光体 番号	電荷発生材	電荷輸送材料	電荷輸送層高分子 結着材	V ₀ (-V)	V _{R10} (-V)	E _{1/2} (luxsec)
応用例37	35	CDB	例示化合物41 0.4部 化合物U 0.6部	ポリカーボネートZ	1105	7	4.2
応用例38	36	τ-H ₂ Pc	同 上	同 上	776	12	1.0
応用例39	37	x-H ₂ Pc	同 上	同 上	984	7	1.9
応用例40	38	TiOPc 結晶 分散	同 上	同 上	675	11	0.6
応用例41	39	CDB	同 上	ビスフェノールA/ ピフェノール型共重 合体	906	6	3.3
応用例42	40	τ-H ₂ Pc	同 上	同 上	764	9	0.9
応用例43	41	x-H ₂ Pc	同 上	同 上	905	14	1.6

【0204】

【表24】

表 24

	感光体 番号	電荷発生材	電荷輸送材料	電荷輸送層高分子 結着材	V ₀ (-V)	V _{R10} (-V)	E _{1/2} (luxsec)
応用例44	42	CDB	例示化合物41 0.4部 化合物V 0.6部	ポリカーボネートZ	999	13	3.3
応用例45	43	τ-H ₂ Pc	同 上	同 上	607	21	0.7
応用例46	44	TiOPc 結晶 分散	同 上	同 上	382	8	1.4
応用例47	45	CDB	同 上	ビスフェノールA/ ピフェノール型共重 合体	879	8	2.7
応用例48	46	x-H ₂ Pc	同 上	同 上	751	12	1.1

*【0201】応用例52

応用例15の例示化合物5を1部用いる代りに、例示化合物41 0.4部とヒドラゾン化合物(W) 0.6部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は、応用例15と同様にして感光体50を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表25に示す。

【0202】応用例53～56

ポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学（株）製ポリカーボネートZ）の代りに、応用例25で用いたビスフェノールA／ピフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂（出光興（株）製）を用いた以外はそれぞれ応用例49、50、51、52と同様の材料を用いて感光体51、52、53、54をそれぞれ作製し、電子写真特性を評価した。結果を表25に示す。

【0203】

【表23】

【0205】

* * 【表25】

表 25

	感光体 番号	電荷発生材	電荷輸送材料	電荷輸送層高分子 結着材	V ₀ (-V)	V _{R10} (-V)	E _{1/2} (luxsec)
応用例49	47	CDB	例示化合物41 0.4部 化合物W 0.6部	ポリカーボネートZ	1161	33	3.9
応用例50	48	τ-B ₂ Pc	同 上	同 上	699	12	1.0
応用例51	49	x-B ₂ Pc	同 上	同 上	891	21	1.6
応用例52	50	TiOPc 結晶 分散	同 上	同 上	617	11	1.0
応用例53	51	CDB	同 上	ビスフェノールA/ ビフェノール型共重 合体	1079	12	4.5
応用例54	52	τ-B ₂ Pc	同 上	同 上	834	22	1.0
応用例55	53	x-B ₂ Pc	同 上	同 上	886	21	1.6
応用例56	54	TiOPc 結晶 分散	同 上	同 上	615	12	0.7

【0206】

応用例57～60

応用例1の例示化合物1を1部用いる代りに、例示化合物1 0.4部と例示化合物(2)-57 0.6部、例示化合物1 0.3部と例示化合物(2)-57 0.7部、例示化合物1 0.2部と例示化合物(2)-57 0.8部、例示化合物1 0.1部と例示化合物(2)-57、0.9部、からなる混合電荷輸送材料をそれぞれ用いた以外は、応用例1と同様にして感光体55、56、57、58を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表26に示す。

【0207】応用例61～64

応用例15の例示化合物5を1部用いる代りに、例示化合物1 0.4部と例示化合物(2)-57 0.6部、例示化合物1 0.3部と例示化合物(2)-57 0.7部、例示化合物1 0.2部と例示化合物(2)-57 0.8部、例示化合物1 0.1部と例示化合物(2)-57 0.9部からなる混合電荷輸送材料をそれぞれ用いた以外は、応用例15と同様にして感光体59、60、61、62を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表26に示す。

【0208】応用例65

応用例1の例示化合物1を1部用いる代りに、例示化合物41 0.5部と例示化合物(2)-57 0.5部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は応用例1と同様にして感光体63を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表27に示す。

【0209】応用例66

応用例4の例示化合物1を1部用いる代りに、例示化合物41 0.5部と例示化合物(2)-57 0.5部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は応用例1と同様にして感光体64を作製し、電子写真特性を評価し

た。結果を表27に示す。

20 【0210】応用例67

応用例10の例示化合物5を1部用いる代りに、例示化合物41 0.5部と例示化合物(2)-57 0.5部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は応用例1と同様にして感光体65を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表27に示す。

【0211】応用例68

応用例13の例示化合物21を1部用いる代りに、例示化合物41 0.5部と例示化合物(2)-57 0.5部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は応用例1と同様にして感光体66を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表27に示す。

【0212】応用例69

応用例1の例示化合物1を1部用いる代りに、例示化合物1 0.4部と例示化合物(2)-76 0.6部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は応用例1と同様にして感光体67を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表28に示す。

【0213】応用例70

応用例15の例示化合物5を1部用いる代りに、例示化合物1 0.4部と例示化合物(2)-76 0.6部からなる混合電荷輸送材料を用いた以外は応用例1と同様にして感光体68を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表28に示す。

【0214】応用例71

応用例1の例示化合物1を1部用いる代りに、例示化合物1 0.4部と例示化合物(2)-33 0.6部の混合電荷輸送材料を用いて、応用例1と同様にして感光体69を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表29に示す。

50 【0215】応用例72

応用例13の例示化合物21を1部用いる代りに、例示化合物1 0.4部と例示化合物(2)-33 0.6部の混合電荷輸送材料を用いて、応用例13と同様にして感光体70を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表29に示す。

【0216】応用例73

ポリカーボネート樹脂の代りに、応用例25で用いたビスフェノールA/ビスフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂を用いた以外は、応用例71と同様の材料を用いて感光体71を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表29に示す。

【0217】応用例74

応用例1の例示化合物1を1部用いる代りに、例示化合物1 0.4部と例示化合物(2)-1 0.6部の混合電荷輸送材料を用いて、応用例1と同様にして感光体72を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表30に示す。

*【0218】応用例75

応用例10の例示化合物5を1部用いる代りに、例示化合物1 0.4部と例示化合物(2)-1 0.6部の混合電荷輸送材料を用いて、応用例10と同様にして感光体73を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表30に示す。

【0219】応用例76

例示化合物1 0.4部、例示化合物(2)-57 0.6部を用い、応用例21と同様に感光体74を作製し、キャリア移動度を測定した。結果を表31に示す。

【0220】応用例76-(1)

例示化合物(1)を0.8部、例示化合物(2)-57を0.2部用い、応用例21と同様に感光体75を作製し、キャリア移動度を測定した。結果を表31に示す。

【0221】

【表26】

*
表 2 6

	感光体 番号	電荷発 生材	電荷輸送材料	V_0 (-V)	V_{R10} (-V)	$E_{1/2}$ (luxsec)
応用例57	55	CDB	例示化合物1 0.4部 例示化合物(2)-57 0.6部	1084	7	3.6
応用例58	56	同上	例示化合物1 0.3部 例示化合物(2)-57 0.7部	1045	1	3.7
応用例59	57	同上	例示化合物1 0.2部 例示化合物(2)-57 0.8部	818	24	3.9
応用例60	58	同上	例示化合物1 0.1部 例示化合物(2)-57 0.9部	891	2	3.7
応用例61	59	T10Pc 結晶 分散	例示化合物1 0.4部 例示化合物(2)-57 0.6部	767	1	0.4
応用例62	60	同上	例示化合物1 0.3部 例示化合物(2)-57 0.7部	733	0	0.4
応用例63	61	同上	例示化合物1 0.2部 例示化合物(2)-57 0.8部	643	0	0.3
応用例64	62	同上	例示化合物1 0.1部 例示化合物(2)-57 0.9部	812	0	0.3

【0222】

【表27】

表 27

	感光体 番号	電荷発生 材	電荷輸送材料	V_0 (-V)	V_{R10} (-V)	$E_{1/2}$ (luxsec)
応用例65	63	CDB	例示化合物41 0.5部 例示化合物(2)-57 0.5部	920	3	4.0
応用例66	64	TiOPc 蒸着	同 上	807	0	0.5
応用例67	65	τ -H ₂ Pc	同 上	457	0	0.9
応用例68	66	π -H ₂ Pc	同 上	816	0	1.5

【0223】

20【表28】

表 28

	感光体 番号	電荷発生 材	電荷輸送材料	V_0 (-V)	V_{R10} (-V)	$E_{1/2}$ (luxsec)
応用例69	67	CDB	例示化合物1 0.4部 例示化合物(2)-76 0.6部	880	39	2.4
応用例70	68	TiOPc 結晶分散	同 上	665	0	0.3

【0224】

※ ※【表29】

表 29

	感光体 番号	電荷発生材	電荷輸送材料	電荷輸送層高分子 結着材	V_0 (-V)	V_{R10} (-V)	$E_{1/2}$ (luxsec)
応用例71	69	CDB	例示化合物1 0.4部 例示化合物(2)-33 0.6部	ポリカーボネートZ	967	0	3.5
応用例72	70	π -H ₂ Pc	同 上	同 上	954	7	1.4
応用例73	71	CDB	同 上	ビスフェノールA/ ビスフェノール型共重 合体	823	0	2.9

【0225】

【表30】

表 30

	感光体 番号	電荷発生 材	電荷輸送材料	V_0 (-V)	V_{R10} (-V)	$E_{1/2}$ (luxsec)
応用例74	72	CDB	例示化合物1 0.4部 例示化合物(2)-1 0.6部	1155	0	4.0
応用例75	73	τ -H ₂ Pc	同 上	448	2	3.6

【0226】

* * 【表31】

表 31

	感光体 番号	電荷輸送材料	キャリア移動度 μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$)
応用例76	74	例示化合物1 0.4部 例示化合物(2)-57 0.6部	5.76×10^{-5}
応用例76 (1)	75	例示化合物1 0.8部 例示化合物(2)-57 0.2部	7.74×10^{-5}

【0227】応用例77

応用例15で用いたオキシチタニウムフタロシアニン (TiOPc) 0.15g、ポリカーボネート(三菱瓦斯化学(株)ポリカーボネートZ) 3.5g、例示化合物41 1.35g及びジクロロエタン31.5gを分散手段としてガラスビーズを使用して、5時間分散した。分散液は200メッシュのフィルターでろ過してビーズから分離した。この分散液を、ドクターブレードを使用して、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上に塗布した。オープン中で、80℃で3時間乾燥させ感光体75を作製した。このようにして得られた単層型感光体を-6kVのコロナ放電で負帯電し、応用例1と同様の方法で電子写真特性を測定した。結果を表32に示す。

【0228】応用比較例7

例示化合物41の代りに、比較化合物3としてトリフェニルアミン(TPA、東京化成工業(株)社製のものをトルエンとヘキサンからなる混合溶媒から再結晶したものをを用いた。融点127℃)を用いた以外は、応用例77と同様にして単層型感光体76を作製し、応用例1と同様の方法で電子写真特性を測定した。結果を表32に示す。

【0229】応用例78

電荷発生物質であるオキシチタニウムフタロシアニン (TiOPc) の代りに、応用例3を用いたx型無金属

フタロシアニン($x\text{-H}_2\text{Pc}$)を用いた以外は応用例77と同様にして単層型感光体77を作製し、負帯電させたのち応用例1と同様の方法で電子写真特性を評価した。結果を表32に示す。

【0230】応用比較例8

例示化合物41の代りに、比較化合物3を用いた以外は、応用例78と同じ材料で単層型感光体78を作製し、同様にして電子写真特性を測定した。結果を表32に示す。

【0231】応用例79

応用例77で作製した単層型感光体75を+6kVのコロナ放電を5秒間行って帯電せしめ、表面電位 V_0 (単位はV)を測定し、これを暗所で5秒間保持した後、タングステンランプにより照度ルクスの光を照射し、表面電位を半分に減衰させるに必要な露光量すなわち半減電光量 $E_{1/2}$ (ルクス・秒)、および照度5ルクスの光を10秒間照射後の表面残留電位 V_{R10} (V)を求めた。この結果を表33に示した。

【0232】応用比較例9

応用比較例7で作製した単層型感光体76を+6kVのコロナ放電により正帯電せしめ、応用例79と同様にして電子写真特性を評価した。結果を表33に示す。

【0233】応用例80

応用例78で作製した単層型感光体77を+6kVのコロナ放電により正帯電させ、応用例79と同様にして電

子写真特性を評価した。結果を表 3 3 に示す。

* て電子写真特性を評価した。結果を表 3 3 に示す。

【0234】 応用比較例 10

【0235】

応用比較例 8 で作製した単層型感光体 7 8 を +6 kV の

【表 3 2】

コロナ放電により正帯電せしめ、応用例 7 9 と同様にし *

表 3 2

		単層型感光体 番号	電荷発生材	電 荷 輸 送 材	V_0 (-V)	V_{R10} (-V)	$E_{1/2}$ (luxsec)
負 帯 電	応用例 7 7	7 5	TiOPc 結晶性 分散	例示化合物 4 1	9 1 2	0	1. 3
	応用 比較例 7	7 6	TiOPc 結晶性 分散	比較化合物 3 (T P A)	9 8 4	7 8	3. 1
	応用例 7 8	7 7	x-H ₂ Pc	例示化合物 4 1	7 4 2	2 4	4. 8
	応用 比較例 8	7 8	x-H ₂ Pc	比較化合物 3 (T P A)	9 6 0	1 0 0	5. 5

【0236】

※ ※ 【表 3 3】

表 3 3

		単層型感光体 番号	電荷発生材	電 荷 輸 送 材	V_0 (V)	V_{R10} (V)	$E_{1/2}$ (luxsec)
正 帯 電	応用例 7 9	7 5	TiOPc 結晶性 分散	例示化合物 4 1	6 8 6	4 4	0. 9
	応用 比較例 8	7 6	TiOPc 結晶性 分散	比較化合物 3 (T P A)	8 2 4	1 2 0	2. 7
	応用例 8 0	7 7	x-H ₂ Pc	例示化合物 4 1	6 8 8	2 8	1. 2
	応用 比較例 9	7 8	x-H ₂ Pc	比較化合物 3 (T P A)	7 2 6	1 0 0	3. 5

【0237】 表 3 2、3 3 からわかるように、本発明化
合物は単層型感光体として使用した場合、正負いずれに
帯電させても比較化合物に比べて明らかに良好な感度と
低い残留電位を有している。

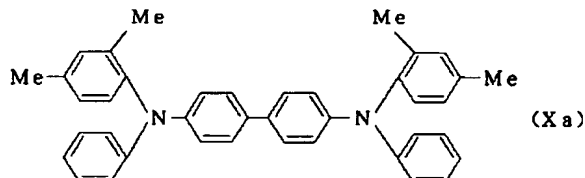
【0238】 応用例 8 1

応用例 4 の例示化合物 1 を 1 部用いる代りに、例示化
合物 1 0. 4 部と下記化合物 (X a) 0. 6 部からなる
混合電荷輸送材を用い、ポリカーボネート樹脂 (三菱瓦
斯化学 (株) 製ポリカーボネート Z) の代りに、ビスフ
ェノール A / ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹
脂 (出光興産 (株) 製) を用いた以外は応用例 4 と同様
にして感光体 7 9 を作製し、電子写真特性を評価した。
結果を表 3 4 に示す。

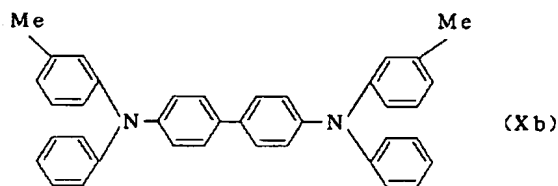
【0239】

【化 5 5】

30



40



【0240】 応用例 8 2

例示化合物 2 1 又は 4 1 を 1 部用いる代りに、例示化
合物 1 0. 5 部と化合物 (X b) 0. 5 部からなる混合
電荷輸送材を用いた以外は応用例 3 1 と同様にして感光
体 8 0 を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表 3
4 に示す。

【0241】

50 【表 3 4】

表 34

	感光体 番号	電荷発生材	電荷輸送材料	電荷輸送層高分子 結 材	V ₀ (-V)	V _{R10} (-V)	E _{1/2} (luxsec)
応用例81	79	TiOPc 蒸着	例示化合物 1 0.4部 化合物X 0.6部	ビスフェノールA/ ビスフェノール型共重 合体	901	0	0.5
応用例82	80	τ -H ₂ Pc	同 上	同 上	834	20	0.8

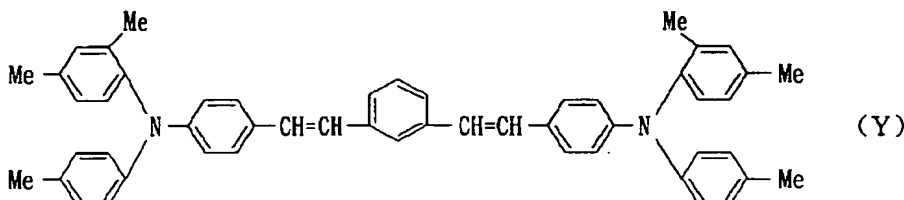
【0242】応用例8.3

応用例 1 の例示化合物 1 を 1 部用いる代りに、例示化合物 1 0.4 部と下記化合物 (Y) 0.6 部からなる混合電荷輸送材を用いた以外は応用例 1 と同様にして感光*

*体81を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表35に示す。

【0 2 4 3】

【化5 6】



【0244】応用例84

応用例 4 の例示化合物 1 を 1 部用いる代りに、例示化合物 1 0.4 部と下記化合物 (Y) 0.6 部からなる混合電荷輸送材を用いた以外は応用例 4 と同様にして感光体 82 を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表 35 に示す。

※応用例 10 の例示化合物 5 を 1 部用いる代りに、例示化合物 10、4 部と下記化合物 (Y) 0.6 部からなる混合電荷輸送材を用いた以外は応用例 10 と同様にして感光体 83 を作製し、電子写真特性を評価した。結果を表 35 に示す。

【0 2 4 6】

【表 3 5】

【0245】応用例85

✱

表 35

	感光体 番号	電荷発生 材	電荷輸送材料	V ₀ (-V)	V ₂₁₀ (-V)	E _{1/2} (luxsec)
応用例83	81	CDB	例示化合物 1 0.4部 化合物 Y 0.6部	1144	0	3.5
応用例84	82	T10Pc 蒸着	同 上	729	12	0.5
応用例85	83	τ -H ₂ Pc	同 上	581	0	0.6

【0 2 4 7】

【発明の効果】上述のように、本発明のトリフェニルアミン誘導体（１）及びこれと化合物（２）の混合物は、電荷輸送材料としての性能に優れ、そのため電子写真感光体にしたときに高いキャリア移動度を発現することが

でき、しかも高感度で残留電位の無いといった諸特性も良好な、工業的に優れたものである。また、本発明の製造方法は、トリフェニルアミン誘導体（１）及び／又は化合物（２）を収率よく製造することのできる工業的に有利な方法を提供できるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 萩原 利光
神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内